

ESTUDIO TÉRMICO, ELÉCTRICO Y MORFOLÓGICO DE MEMBRANAS
NANOESTRUTURADAS BASADAS EN POLIVINIL ALCOHOL (PVA), QUITOSAN (Cs), ÁCIDO
HIPOFOSFOROSO H_3PO_2 Y ÓXIDO DE NIOBIO Nb_2O_5 .

TARWIN DUVAN ZUÑIGA RODRIGUEZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

SANTIAGO DE CALI

2016

ESTUDIO TÉRMICO, ELÉCTRICO Y MORFOLÓGICO DE MEMBRANAS
NANOESTRUTURADAS BASADAS EN POLIVINIL ALCOHOL (PVA), QUITOSAN (Cs), ÁCIDO
HIPOFOSFOROSO H_3PO_2 Y ÓXIDO DE NIOBIO Nb_2O_5 .

TARWIN DUVAN ZUÑIGA RODRIGUEZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Físico.

Director:

Dr. Jesús Evelio Dios Asteiza

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI

2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por estar en cada etapa de mi vida dándome la sabiduría y fortaleza para conseguir todas las metas que me proponga. A mi familia por darme el apoyo en el transcurso de mi carrera.

Agradezco al profesor Rubén Vargas por su acertada orientación y apoyo como en mi trabajo de grado, al profesor Jesús Evelio Diosa por ser mi director de trabajo de grado.

Agradezco también a mis compañeros del grupo transiciones de fase por su cooperación en el trabajo de laboratorio, a Carlos Arango por su asistencia técnica y ayuda en la solución de los problemas técnicos que se presentaron.

A la memoria de mi Padre.

RESUMEN.

Se estudiaron las propiedades térmicas, eléctricas y morfológicas de las membranas nanoestructuradas basadas en Polivinilalcohol (PVA), Quitosan (CS), ácido hipofosforoso (H_3PO_2) y Óxido de Niobio (Nb_2O_5). Usando las técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de impedancia (IS) y Difracción de Rayos X (DRX) para caracterizar los sistemas poliméricos. Se estudiaron las combinaciones de PVA-Cs 80:20 a las cuales ya se les habían estudiado las propiedades eléctricas y térmicas [1]. Luego se dopó esta combinación con ácido hipofosforoso y óxido de niobio en busca de mejorar sus propiedades eléctricas, térmicas y estructurales en una combinación PVA-Cs 80:20+40% H_3PO_2 +X Nb_2O_5 con concentraciones de X=0.02 hasta X=0.1, mostrando que la concentración X=0,06 presentó mejor conductividad $1.55 \times 10^{-2} \text{ (cm)}^{-1}$ a 30°C . Para las medidas de DSC se observa que la Tg de las membranas PVA/Cs 80:20 está alrededor de 26°C , para la membrana PVA/ Cs 80:20+40% H_3PO_2 , alrededor de 95°C y para todas las membranas dopadas con el Nb_2O_5 se encuentra alrededor de 110°C .

El punto de fusión de las membranas de PVA y PVA/Cs 80:20 se observa alrededor de 210°C , para la membranas de PVA/Cs 80:20+40% H_3PO_2 no se observa claramente el punto de fusión y para las membranas dopadas con el Nb_2O_5 se observa alrededor de 180°C . Finalmente por arriba de los 430°C todas las membranas se descomponen.

Las curvas de TGA de todas las membranas muestran una pérdida continua de peso a medida que se aumenta la temperatura hasta los 200°C . Esta pérdida es atribuible a la evaporación de moléculas de agua absorbidas en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Por arriba de los 200°C se observa que las membranas pierden peso más rápidamente, siendo mayor para las membranas sin dopar con Nb_2O_5 .

Finalmente para el estudio morfológico el grado de cristalinidad fue relativamente bajo según los resultados de dispersión de rayos X. Al adicionar las nanoparticulas a los precursores se observa un grado de amorficidad combinado con las nanoparticulas en la cual estas no reaccionan con el polímero.

Índice General

Introducción	6
1. Marco Teórico	7
1.1. Historia de los polímeros.....	7
1.2. Polímeros y características.....	8
1.3. Temperaturas de los polímeros.....	9
1.4. Polivinilalcohol, quitosano, ácido hipofosforoso y óxido de niobio.	10
1.5. Conductividad eléctrica.....	14
2. Procedimiento Experimental	15
2.1. Preparación de Muestras	15
2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	16
2.3. Análisis termo gravimétrico (TGA).....	18
2.4. Espectroscopia de Impedancia (IS).....	21
2.5. Difracción de Rayos X (X).....	24
3. Resultados y análisis.	26
3.1. Resultados de la calorimetría diferencial de barrido.....	26
3.2. Resultados de análisis termo gravimétrico.....	32
3.3. Resultados de la Espectroscopia de Impedancia.....	34
3.4. Resultados de Difracción de Rayos X.....	45
 Conclusiones	 46
 Apéndices	 48
A. Membranas Poliméricas.	
B. Resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido.	
C. Resultados del Análisis Termo gravimétrico.	
D. Resultados de Rayos X.	
 Bibliografía.	 57

INTRODUCCIÓN.

Los polímeros conductores han sido de gran estudio desde su descubrimiento en 1974 tanto en la electrónica de termoplásticos como en el mejoramiento de su conductividad eléctrica, fueron tres científicos Hegger, McMardid y el Shirakawalos los cuales demostraron que dopando una película de poli acetileno su conductividad iónica aumentaba un millar de veces, comparable con la de los llamados conductores superiónicos los cuales exhiben conductividades entre 10^{-4} y $10^{-1} \text{ (cm)}^{-1}$.

Los polímeros que han llamado la atención para desarrollar membranas poliméricas que reúnan propiedades eléctricas, térmicas estructurales y mecánicas son el poli vinil alcohol (PVA) debido a que este es biodegradable y biocompatible de amplio uso en la ingeniería de tejidos para reparar una gran variedad de órganos y tejidos, separación de mezclas por su buena estabilidad térmica y bajo costo de manufactura [2]. Se produce por la hidrólisis de poli acetato de polivinilo el cual se obtiene por la polimerización del monómero del acetato de vinilo [3]. Es un componente importante para la formación de polímeros conductores, además se usa como adhesivo espesante debido a su solubilidad en agua. El Quito san (Cs) derivado de la quitina el cual presenta propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad nula. Este material se produce a partir de crustáceos, cangrejos y camarones desechados de la industria pesquera. Este también es utilizado para la purificación de aguas residuales, protección ambiental y celdas de combustión [4]. Estudios realizados por la combinación de estos dos polímeros PVA-Cs han demostrado que a distintas concentraciones estos muestran cambios en sus propiedades eléctricas y térmicas. Este es el caso de PVA-Cs 80:20 Mena et al 2014. Adicionalmente se ha encontrado que al doparlos con ciertos ácidos y óxidos estos presentan propiedades eléctricas, térmicas, estructurales y mecánicas interesantes. Tal es el caso del PVA- H_3PO_2 el cual muestra conductividades iónicas consideradas altas para los electrolíticos poliméricos [5,6]. También M.Vargas et al en 2000 encontró que al doparlo con H_3PO_2 muestra un T_g alrededor de 133°C . Debido a esto en este trabajo se estudiaron los polímeros sintéticos PVA, Cs los cuales fueron dopados con ácido hipofosforoso (H_3PO_2) y óxido de niobio (Nb_2O_5) en donde para la caracterización de las muestras se utilizaron las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), espectroscopia de impedancias (IS) y rayos X. El presente trabajo se divide por capítulos:

El capítulo 1 donde se muestra el marco teórico empezando con la historia de los polímeros conductores, sus características, las transiciones térmicas y su conductividad.

El capítulo 2 se basa en las técnicas experimentales utilizadas para realizar las caracterizaciones térmicas, eléctricas y estructurales de las membranas estudiadas.

Finalmente en el capítulo 3 se presentan los resultados del estudio de las membranas, para luego dar a conocer las conclusiones sacadas de las distintas caracterizaciones realizadas, por último se presentaron los apéndices y referencias del trabajo.

Capítulo 1

Marco Teórico.

1.1 Historia de los polímeros.

La palabra polímero se deriva del griego poli y meros, que significa mucho y partes equivalentes. Un polímero es una molécula muy grande (o macromolécula) constituida por unidades estructurales llamadas monómeros, cuyos constituyentes atómicos están unidos frecuentemente por enlaces covalentes. Los polímeros presentan grandes cadenas en formas diversas; algunas parecen ramificaciones, otras a escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales.

Los polímeros se dividen en naturales y sintéticos. También existen polímeros elastómeros los cuales pueden ser naturales o sintéticos siendo la elasticidad una de las propiedades derivadas de la naturaleza macromolecular de éstos y de las múltiples conformaciones resultantes debida a la gran longitud de las cadenas. Dentro de los polímeros naturales están por ejemplo las proteínas, los polisacáridos, las gomas, etc. Los polímeros sintéticos se dividen en: termoplásticos y termofijos. Los polímeros termoplásticos poseen la característica de ablandarse por acción del calor y pueden ser modelados después del calentamiento, también podría decirse que estos son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse. Por el contrario, los polímeros termofijos adoptan una forma fija al calentarse. Podríamos decir que los polímeros naturales, o biopolímeros, y los polímeros sintéticos deberían estudiarse por aparte. Sin embargo, los mismos principios son de aplicación a todos los polímeros. Si se descartan los usos finales, las diferencias entre los polímeros, incluyendo los plásticos, las fibras, y los elastómeros o cauchos, vienen determinados principalmente por las fuerzas intermoleculares (entre moléculas) e intramoleculares (dentro de cada molécula individual) y por los grupos funcionales presentes [7].

1.2. Polímeros y características.

Los polímeros se definen como macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena. Un polímero es como si uniésemos con un hilo muchas monedas perforadas por el centro, al final obtenemos una cadena de monedas, en donde las monedas serían los monómeros y la cadena con las monedas sería el polímero. La parte básica de un polímero son los monómeros, los monómeros son las unidades que se repiten a lo largo de toda cadena de un polímero. Estos en función de la repetición o variedad de los monómeros, los polímeros se clasifican en:

Homopolímeros: Se le denomina así al polímero que está formado por el mismo monómero a lo largo de toda su cadena, el polietileno, poli estireno o polipropileno son ejemplos de polímeros pertenecientes a esta familia.

Copolímero: Se le denomina así al polímero que está formado por al menos 2 monómeros diferentes a lo largo de toda su cadena, el ABS o el SBR son ejemplos pertenecientes a esta familia.

Heteropolímeros: la estructura de los polímeros está formado por más de un monómero, si son dos se llaman copolímeros.

Las cadenas poliméricas se producen mediante las diferentes poli reacciones que pueden ocurrir entre los monómeros las cuales se clasifican en:

Polimerización: Es el proceso mediante el cual se forman polímeros ocurre por medio de reacciones que resultan ser muy variadas, además, sus mecanismos de reacción obedecen la estructura química de los monómeros que les dan origen.

Los polímeros se dividen en naturales y sintéticos. También existen polímeros elastómeros, los cuales pueden ser naturales o sintéticos siendo la elasticidad una de las propiedades derivadas de la naturaleza macromolecular de estos y de las múltiples conformaciones resultantes debida a la gran longitud de las cadenas. Un ejemplo de polímeros naturales son los que se encuentran en nuestro cuerpo él está constituido en gran parte por polímeros: DNA, RNA, proteínas, e hidratos de carbono. Estos se hayan relacionados con el envejecimiento, conocimiento, movilidad, fuerza, etc., o sea todas las características que influyen en nuestra vida y salud. Otro ejemplo son los polisacáridos, la proteína, las gomas. Los polímeros sintéticos se dividen a la vez en: termoplásticos y termófilos. Los polímeros termoplásticos poseen característica de ablandarse por la acción del calor y pueden ser re moldeados después del calentarse.

1.3 Transiciones térmicas de los polímeros.

Las transiciones térmicas en un material polimérico están íntimamente ligadas a la estructura. Las transiciones toman unos valores que son característicos para cada material polimérico están se clasifican en:

- Transición vítrea (T_g)
- Fusión / Cristalización (T_m , T_c)
- Degradación (T_d)

Transición vítrea (T_g).

Esta transición la podemos evidenciar por ejemplo cuando dejamos un objeto de plástico al aire libre durante el invierno, se observa que este material se quiebra o se rompe con mayor facilidad que en verano, a estas temperaturas muy bajas , el mismo material se torna sólido duro , rígido y frágil. Lo que llamamos la transición vítrea

(sólido-líquido). A temperaturas bajas es algo que solo le ocurre a polímeros, lo cual es una de las características que los hacen diferentes de los otros tipos de materiales. El valor que toma la temperatura de transición vítrea condiciona, en gran medida, las posibles aplicaciones en un polímero amorfo.

Un polímero completamente amorfo a temperaturas altas está en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelve cada vez más elástico hasta que llega a la temperatura de transición vítrea, T_g , en la que se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que, conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a T_g , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve vítreo, es decir frágil, porque aunque sus cadenas todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye, por supuesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas.

Fusión (T_c)

La fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos. Ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. A diferencia de la transición vítrea que ocurre en los polímeros amorfos, la fusión ocurre en los polímeros cristalinos. Los polímeros cristalinos también tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué la muestra de un polímero puede tener tanto temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. Cuando un polímero cristalino funde, ocurren dos cosas: absorbe una cierta cantidad de calor, el calor latente de fusión, y experimenta un cambio en su capacidad calorífica. Cualquier cambio debido al calor, ya sea fusión o congelación, ebullición o condensación, que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina transición de primer orden.

Temperatura degradación.

La temperatura degradación representa el comienzo de las reacciones de oxidación y combustión de las cadenas poliméricas a altas temperaturas, se trata de una transición irreversible; una vez supera el polímero empieza a degradarse, es una transición térmica relacionada con la naturaleza combustible de la estructura polimérica y la naturaleza del comburente. Cuando los materiales sólidos poliméricos son calentados por encima de su temperatura de fusión, pasan por etapas en las cuales sufren cambios físicos y químicos. Estas etapas son la degradación térmica y la descomposición térmica. La descomposición térmica es un cambio de especies químicas causado por el calor y la degradación térmica un proceso por medio del cual el calor causa una pérdida de las propiedades físicas, mecánicas o eléctricas.

1.4.1 Poli vinil alcohol

El poli vinil alcohol o alcohol poli vinil alcohol (PVA) es un polímero sintético hidrofílico, biodegradable y biocompatible. Es uno de los más importantes polímeros en general, es versátil económico y altamente estudiado como fuente de nuevas tecnológicas. Posee hidrolisis entre el 95% y 98 %, presenta una transición vítrea alrededor de los 85°C y una temperatura de fusión a 230°C, está formado por una cadena central de carbón enlazada a través de los carbonos metanos a grupos OH Figura 1.1.

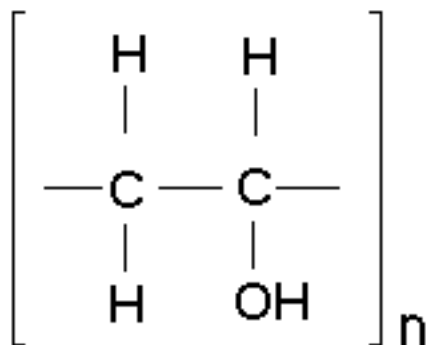


Figura 1.1: Estructura química de la molécula de poli vinil alcohol (PVA).

Debido a estas excelentes propiedades y a su bajo costo, ha sido usado en diferentes áreas de investigación, desarrollo y producción que se extienden desde los campos de la técnica (textiles, empaques, celdas solares, cementos) [8] hasta los biomateriales y aplicaciones médicas [9].

Actualmente se sigue investigando el PVA dopado con H_3PO_2 y H_3PO_4 y otro tipo de ácidos como ácido fosfotungsténico (PVA) [10,11]

1.4.2 QUITOSANO

El Quitosano o Quitosana es un biopolímero natural que se obtiene de la Quitina por métodos químicos, electroquímicos o enzimáticos. Químicamente es una Poli(D-glucosamina), por ello se considera un polisacárido Biodegradable. El tamaño molecular depende de la especie y de la edad de los individuos. Se encuentra también en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos y en los exoesqueletos de crustáceos. La quitina es obtenida a partir de conchas de crustáceos que incluyen tratamientos con álcalis y ácidos, con modificaciones de condiciones como la temperatura, tiempo de reacción, concentración de álcalis y ácidos, entre otros aunque es importante señalar a la industria de la fermentación basada en hongos como otra fuente de quitina, también se obtiene por medio de un proceso llamado “desacetilar” que significa quitar de la quitina parte de su estructura, el grupo acetilo, por tratamiento con álcali fuerte a altas temperaturas para obtener quitosano. El quito

sano, polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos y en los exoesqueletos de crustáceos [12].

En la naturaleza la quitina se encuentra en abundancia en forma orgánica después de la celulosa es un biopolímero lineal figura 1.2.

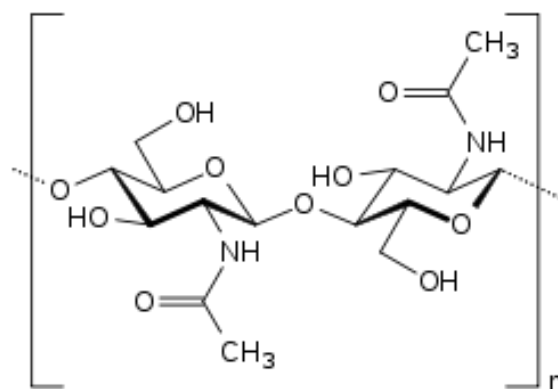


Figura 1.2. Estructura de la quitina.

En años recientes con , la mezcla de polímeros se ha logrado uno de los métodos eficaces para proveer nuevos materiales poliméricos deseables para usos prácticos. Se ha reportado que el quitosano mezclado con PVA, tiene buenas propiedades mecánicas y químicas [13]. El PVA es un material sintético no tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable, que ofrece buena resistencia límite a la tensión, flexibilidad y propiedades de barrera al oxígeno y aroma. Como un tema de gran interés, el PVA ha sido usado extensamente en la biomedicina y con fines bioquímicos. El polímero quitosano-PVA ha sido usado en la eliminación de iones plomo de solución acuosa. Sin embargo, las propiedades de la adsorción y los mecanismos de la mezcla de quitosano-PVA para la eliminación de estos iones metálicos ha sido rara vez estudiado [14].

1.4.3 Ácido hipofosforoso.

El ácido hipofosforoso es un ácido que contiene oxígeno (oxácido). Entre los diferentes ácidos que contienen el fósforo, el ácido hipofosforoso es el que tiene menor concentración de oxígeno. Las sales del ácido hipofosforoso son las que se utilizan en la industria farmacéutica, la industria del automóvil o la industria química. Se desconoce la estructura cristalina del H_3PO_2 , pero se han estudiado las estructuras de varias sales. Estas sales MH_2PO_2 , no son sales ácidas, en las que habría iones PO_2^{3-} unidos por puentes de hidrógeno, pues la distancia más próxima entre átomos O unidos a átomos P es de $3,45\text{\AA}$ en $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$. En su lugar, las sales contienen iones

tetraédricos H_2PO_2^- figura 1.3, aunque los átomos H no fueron localizados directamente en los estudios de rayos x [15]. El ácido hipofosfórico se utiliza en la fabricación de productos farmacéuticos, polímeros de blanqueo, tratamiento de agua, recuperación de metales preciosos y metales no ferrosos. Su uso principal es para recubrimiento electrolítico, por ejemplo la deposición de películas metálicas seleccionó la solución sobre una superficie sensibilizada. El ácido hipofosforoso es un agente reductor que puede ser considerado como relativamente fuerte y a pesar de la presencia de tres hidrógenos, es un ácido de tipo monobásico que consigue formar sales de NaH_2PO_2 , es un ácido que si es puro, es de tipo solido e incoloro, el cual, se desproporciona cuando se somete a temperaturas superiores a los 130°C .

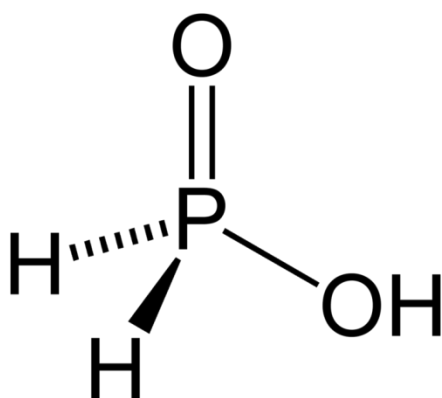


Figura 1.3: Estructura ácido hipofosforoso.

1.4.4 Óxido de Niobio

El Niobio tiene la característica de ser muy inerte a todos los ácidos, menos el fluorhídrico, supuestamente por tener una película de óxido sobre la superficie.. El Nb_2O_5 es uno de los compuestos con mayor capacidad dieléctrica para ser utilizado en varias aplicaciones electrónicas tales como transistores de puertas dieléctricas y capacitores de memoria con acceso dinámico aleatorio. Su estructura se muestra en la figura (1.4).



Figura 1.4: Estructura del óxido de Niobio.

El Nb_2O_5 es uno de los compuestos con mayor capacidad dieléctrica para ser utilizado en varias aplicaciones electrónicas tales como transistores de puertas dieléctricas y capacitores de memoria con acceso dinámico aleatorio (DRAM) [16]. Por otra parte, las propiedades foto-catalíticas de este material han sido estudiadas por varios autores [17]. Estas propiedades foto-catalíticas se deben a la creación por irradiación de un par electrón-hueco en la superficie; como consecuencia de la transferencia de carga entre el par electrón-hueco, se favorece la absorción de moléculas en la superficie del semiconductor. Este hecho puede ser utilizado en la foto-degradación de contaminantes en la superficie de Nb_2O_5 [18]. Además, el Nb_2O_5 es también utilizado como un catalizador ácido tolerante al agua, el cual es usado en diversas actividades acuáticas que involucran reacciones como la hidrólisis, la deshidratación y la hidratación [19]. Es importante resaltar que el cálculo de los parámetros cristalográficos, las propiedades electrónicas, dieléctricas y ópticas de este compuesto por medio de simulaciones atómicas es una herramienta importante para la comprensión de sus propiedades físicas y su utilización en estas aplicaciones.

1.5 Conductividad eléctrica

El transporte iónico en los electrolitos poliméricos tiene lugar en las regiones amorfas de la estructura esto es debido a que la estructura amorfa que rodea a los iones se organiza de tal forma que genera canales de transporte.

Una relación general para la conductividad eléctrica en cualquier medio es:

$$\sigma = \sum_i n_i z_i q_0 \mu_i \quad (1.5.1)$$

Donde n_i indica el número de transportadores por unidad de volumen, μ_i la movilidad, z_i es la valencia de los transportadores de carga y q_0 es la carga. La sumatoria abarca todos los portadores de carga i . Esto es, el sistema polimérico deberá promover un alto grado de disociación de la sal de tal forma que el número de portadores de carga sea grande y al mismo tiempo facilitar el transporte de ellas (alta movilidad).

Se observan experimentalmente comportamientos simples de conductividad como función de la temperatura en electrolitos homogéneos y conteniendo iones univalentes, mostrando la gráfica de conductividad como $\log \sigma$ vs $1/T$ conocido como grafico de Arrhenius.

En este caso, se obtienen comportamientos que pueden ajustarse a la teoría clásica de Arrhenius o el denominado de Vogel- Tamman-Fulcher, VTF, correspondientes a las siguientes expresiones para la conductividad:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp - \frac{E_A}{K_B T} \quad (1.5.2)$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp - \frac{E_P}{K_B (T - T_0)} \quad (1.5.3)$$

Ec (2) Arrhenius .Donde E_A es la energía de activación usual de los procesos de conducción y σ_0 depende de T como a A/T y es proporcional a la concentración de portadores de carga. Ec (3).Modelo VTF, σ_0 depende de T como $A/T^{1/2}$, siendo T_0 y E_p parámetros de ajuste, relacionados con la temperatura de transición vítrea y la energía de pseudo-activación respectivamente. En ambas ecuaciones KB es la constante de Boltzmann.

Capítulo 2.

2.1 Preparación de muestras.

Se prepararon las muestras a base de poli vinil alcohol (PVA) 98-99% hidrolizet con peso molecular M_w 31000-5000 y referencia 363138- 1KG de la compañía SIGMA-ALDRING, Chitosan (Cs) de referencia 448877-50g clasificación mediano, ácido hipofosforoso (H_3PO_2) de referencia 1,046 – 100ml y oxido niobio (Nb_2O_5) de referencia 208515-100G. Se preparó una solución a base de ácido acético a 2% en volumen, luego se definieron las cantidades necesarias para preparar las soluciones al 7.5% en peso de (PVA), 2% en peso de (Cs) teniendo en cuenta la solución de ácido acético como solvente y la mezcla de (Cs) y (PVA) como soluto, se le adicionó un porcentaje de ácido hipofosforoso $0,4H_3PO_2$ el cual mostró una mejor conductividad y concentraciones de óxido de niobio Nb_2O_5 de 2% al 10%. Se llevó a cabo la solución de ec(2.1) :

$$(20\%Cs+80\%pva)+0,4H_3PO_2+2\%-10\%Nb_2O_5 \quad (2.1)$$

Para la mezcla de (PVA) y (CS) se realizaron en un vaso de 50ml y se sometió a agitación durante 24 horas a una temperatura de 75 °C, para el luego adicionarle el ácido hipofosfórico y las diferentes concentraciones de óxido niobio 2% al 10%. Finalmente se llevaron las diferentes concentraciones a vasos de 15ml y se sometieron a agitación durante 12 horas para depositarlas en cajas Petri de 25ml. Las muestras fueron expuestas a un proceso de secado en un horno a 40 °C por 24 horas (Figura 2.1).



Figura 2.1. Membranas poliméricas de CS/PVA, ácido hipofosforoso y oxido de niobio 2% al 10% en peso.

2.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Esta técnica de análisis térmico consiste en medir las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra

cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlada. También permite medir transiciones de fase donde hay calor latente, es decir, transiciones de fase de primer orden, ya sean endotérmicas o exotérmicas, además de calor latente esta técnica permite medir la entalpia de la transición y la temperatura de la transición vítrea T_g . Cuando un material cambia en su estado físico o cuando reacciona químicamente, necesariamente se produce absorción o liberación de calor, por ejemplo la fusión es un cambio endotérmico, mientras que la oxidación, es un cambio exotérmico, las transiciones cristalinas pueden ser de carácter endotérmico o exotérmicos igual que las descomposiciones químicas. Así los efectos térmicos se pueden originar tanto de cambios físicos como químicos [20]. Lo que hace el calorímetro es comparar la temperatura de un recipiente o capsula de referencia que contiene la muestra a estudiar con la temperatura de un recipiente vacío o de referencia, también es utilizado para caracterizar los compositos y el sistema polimérico. Su funcionamiento está basado en el método, denominado DSC por compensación de potencia donde se usan dos calefactores individuales para controlar las velocidades individuales de calentamiento. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperaturas entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas [21]. Luego cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento proporciona la energía de compensación para mantener la misma temperatura en ambas capsulas. El que fluya debido a que el calorímetro funciona a presión constante, el flujo de calor es equivalente a cambios de entalpia es decir ec (2.1):

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.1)$$

Donde $\frac{dH}{dT}$ es el flujo medido en mcal/s, la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia está definido por la ecuación (2.2)

$$\Delta\left(\frac{dH}{dT}\right) = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{muestra} - \left(\frac{dH}{dT}\right)_{referencia} \quad (2.2)$$

Puede ser positiva o negativa.

La diferencia de potencia suministrada entre la muestra y la referencia, $\frac{dq}{dt}$, es proporcional al cambio de entalpia por unidad de tiempo en el proceso, $\frac{dH}{dT}$. Esta puede ser positiva si el proceso es endotérmico o negativo si el proceso es exotérmico.

Para observar mejor este comportamiento de cada variación en la diferencia de flujo de calor de la muestra y la referencia el cual se muestra en el termo grama de la Figura 2.2.1 mostrando las transiciones más comunes. En donde cada pico del termo grama, sobre o bajo la línea de base, puede obtenerse el cambio de entalpia total para cada proceso.

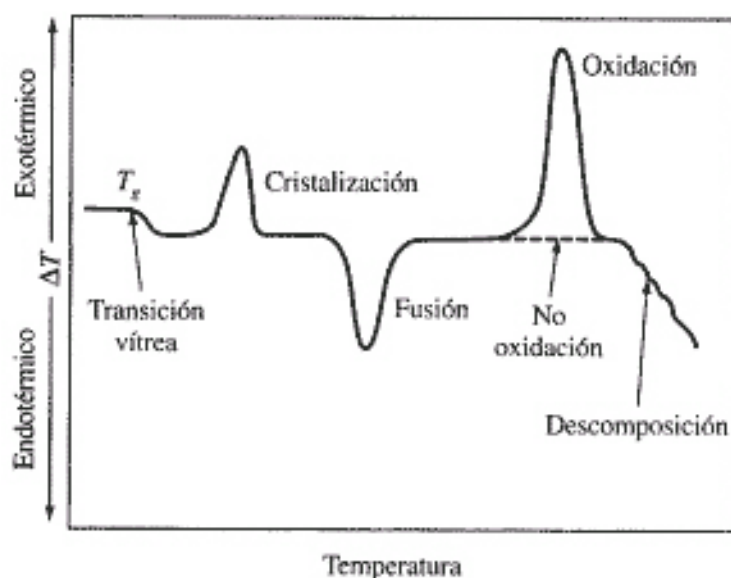


Figura 2.1 Termo grama diferencial que muestra los tipos de cambios de encontrados con materiales poliméricos.

El equipo utilizado para hacer las medidas de las membranas es un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 de la compañía TA Instruments mostrado en la Figura 2.2.

El procedimiento establecido para efectuar el estudio de las membranas poliméricas obtenidas según las curvas de DSC fue en un rango o rampa de 10°C/min a 500°C/min en variaciones de temperatura de:

Rampa 10°C/min 100°C

Rampa 10°C/min - 80°C

Rampa 10°C/min 450°C



Figura 2.2 Calorímetro diferencial de barrido Q200 utilizado para el estudio de las membranas poliméricas 80%PVA/20%CS+4% H_3PO_2 + XNb_2O_5 concentraciones de $\text{X}=0.02$ hasta $\text{X}=0.1$.

2.3 Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico, la cual es utilizada para monitorear el cambio de masa de la muestra con el cambio de temperatura. Se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La TG da información cuantitativa sobre el cambio en el peso de algún proceso, es decir nos permite darnos cuenta de cuanta masa puede ganar o perder la muestra a medida que se somete a un cambio de temperatura, una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. El termo grama representa la masa como función del tiempo o también llamada curva de descomposición térmica. Representación de la masa o porcentaje de cambio en función de T ó t Figura 2.3.1. En las curvas TG corrientemente se grafica el peso (W) aumentando hacia arriba en el eje y (ordenada), y la temperatura (T) creciendo hacia la derecha en el eje x (abscisa) [22]. En este caso las unidades elegidas han sido % y T en $^{\circ}\text{C}$. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde si se conoce.

Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al t o a la T , es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. La termogravimetría diferencial (DTG) es un método que permite expresar los resultados

de la TG, dando la curva de la primera derivada en función de la temperatura o el tiempo. Los registros de DTG permiten graficar dw/dt (la velocidad de pérdida de peso) versus la temperatura. Las unidades por tanto serán %/min, %/°C, mg/min o mg/°C. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las T inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la T del máximo que es la T de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general. También muestra la máxima pérdida de masa en la reacción, sacamos la derivada de la gráfica de TGA, para saber el momento en que la muestra se descompone.

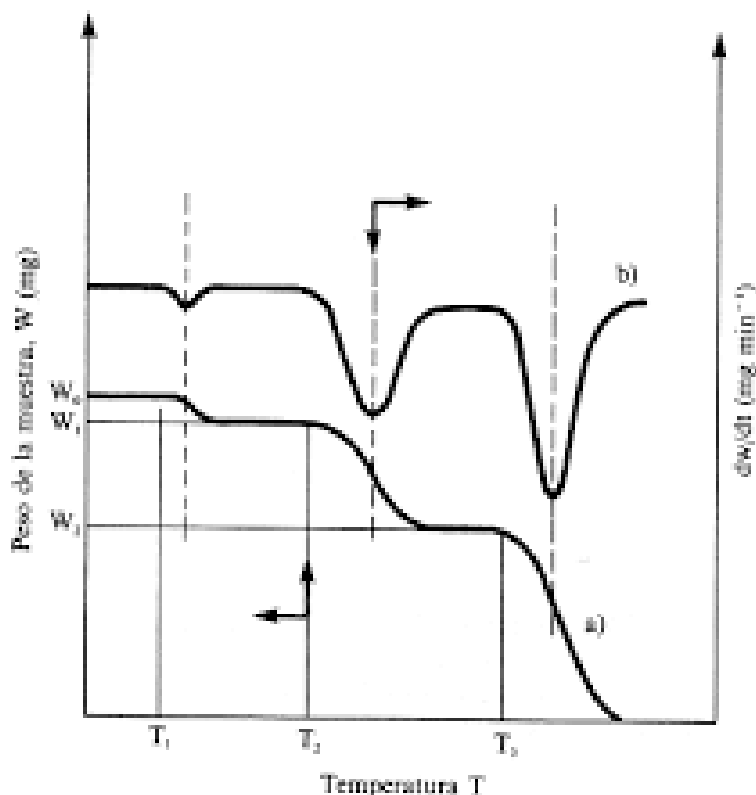


Figura 2.3.1: Termo grama típico

a) Curva primaria (TGA) b) curva derivada (DTGA)

Se utilizó un TGA Q500 de la TA instruments Figura 2.3.2, el cual mide la cantidad y proporción de cambio de peso en el material como función del incremento de temperatura o como función del tiempo en el caso de una isoterma en una atmósfera controlada .

Para las muestras se pesa una pequeña cantidad de la membrana en una balanza aproximadamente 0.3 g este es el peso requerido para hacer el estudio térmico de la muestra, se toma un rango de 10°C/min hasta 500 °C/min. Este equipo está constituido por un inyector automático programable, multiposición carrusel de muestras que permite el análisis totalmente automático (16 muestras por bandeja). Todos los

aspectos de las pruebas de muestra están automatizados y controlados por software, incluyendo tara sartén y carga, la muestra de pesaje, el movimiento del horno, descarga sartén, y el enfriamiento del horno. Se puede observar con mayor precisión el cambio de peso de las membranas debido a que con el Q500 a que este va desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C, todo esto controlado por un software para luego ser almacenados los datos en un computador.



Figura 2.3.2: Analizador térmico TGA Q500 TA instrumental utilizado para el estudio de las membranas poliméricas PVA/CS+40% H_3PO_2 +2-10% Nb_2O_5

2.4 Espectroscopia de impedancia

Esta técnica de espectroscopia de impedancia (IS) es un método para determinar la conductividad iónica en electrolitos sólidos. Consiste en colocar una muestra (para nosotros membranas poliméricas) entre dos electrodos de oro de forma cilíndrica a manera de emparedado. Cuando se aplica un voltaje que varía con el tiempo de la forma $V_0 \cos \omega t$ a la celda electrolítica, esta responde con una corriente $I(\omega)$, de tal forma que si suponemos una respuesta lineal de la celda, podemos escribir ec(2.4.1)

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.4.1)$$

En donde todos los parámetros varían sinodalmente con la frecuencia ω . $Z(\omega)$ se expresa en términos de su parte real e imaginaria como ec(2.4.2) :

$$Z = Z' + iZ'' \quad (2.4.2)$$

Las partes real e imaginaria son frecuencias llamadas resistencia y reactancia; R , contribuye solamente a la parte real y una capacitancia pura C o inductancia L , contribuye solo a la parte imaginaria a través de $j\omega L$.

Tenemos que si la muestra del electrolito tiene un espesor l y área A , se puede formar un condensador de capacitancia C cuando se coloca entre dos electrodos planos, puede representarse como un circuito RC en paralelo figura 2.4.1

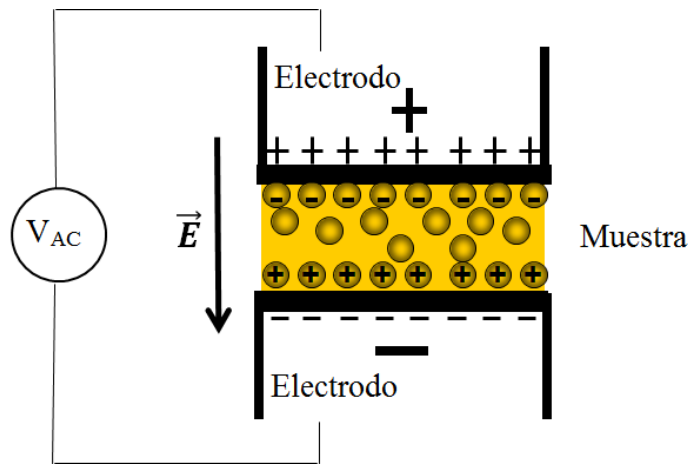
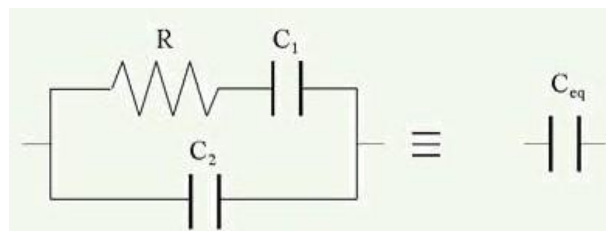


Figura 2.4.1: a) Celda formada por dos electrodos y una muestra.



b) Circuito equivalente a la celda

El análisis de impedancia consiste en calcular la magnitud de las componentes compleja e imaginaria de Z , midiendo la magnitud $|Z(\omega)|$ y la fase Θ , puesto ec(2.4.3)

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\theta} \quad (2.4.3)$$

la impedancia incluye la resistencia y los efectos capacitivos ocasionados tanto por la geometría de la muestra como los electrodos. Con esta información es posible obtener el valor de la impedancia, la conductividad eléctrica y la capacitancia, siendo importante separar la conductividad de la muestra de los efectos capacitivos.

La impedancia eléctrica de la muestra depende de la frecuencia. Un diagrama de impedancia eléctrica (Z_{im} vs Z_{real}) muestra claramente los diferentes efectos resistivos y capacitivos, los cuales pueden calcularse a partir de un circuito equivalente.

Una representación de los datos en las mediciones de espectroscopia de impedancia se denomina diagrama de Nyquist, se basa en la representación en un sistema cartesiano de las partes real e imaginaria de la impedancia Figura 2.4.2.

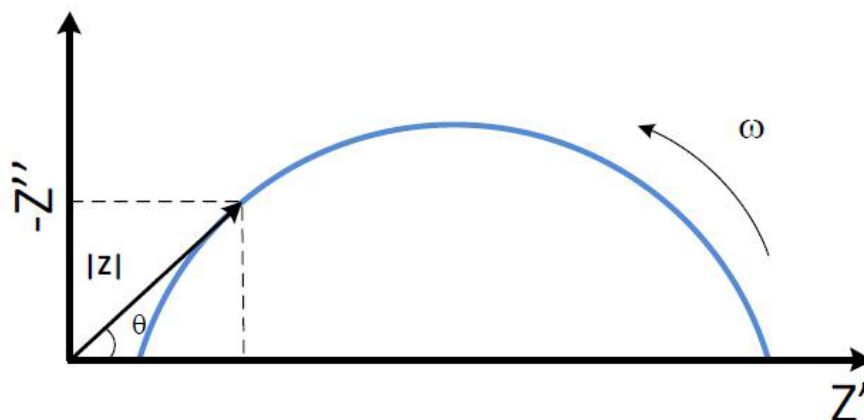


Figura 2.4.2 . Diagrama de impedancias Z' (Imaginario) vs Z'' (Real)

Los valores de resistencia R se obtienen directamente de la intercepción del semicírculo con el eje real y la conductividad σ se puede calcular mediante la relación

$$\sigma = \frac{l}{AR}$$

Donde l es el espesor de la muestra y A el área de la misma.

El estudio de las membranas poliméricas se llevó a cabo haciendo uso del impedancímetro 6420 de la compañía WAYNE en un rango de 20H hasta 5MH, un controlador de temperatura para el funcionamiento del horno , un micro voltímetro que registra los valores de voltaje de 0.5V correspondientes a la temperatura censada por una termocupla en la celda o sonda figura 2.4.3. El equipo posee un rango de frecuencias de 20 Hz a 5 MHz. Cada membrana se analizó:

Desde la temperatura ambiente.

Incrementando cada 10°C de temperatura con registro de impedancia desde 30°C hasta 150°C.

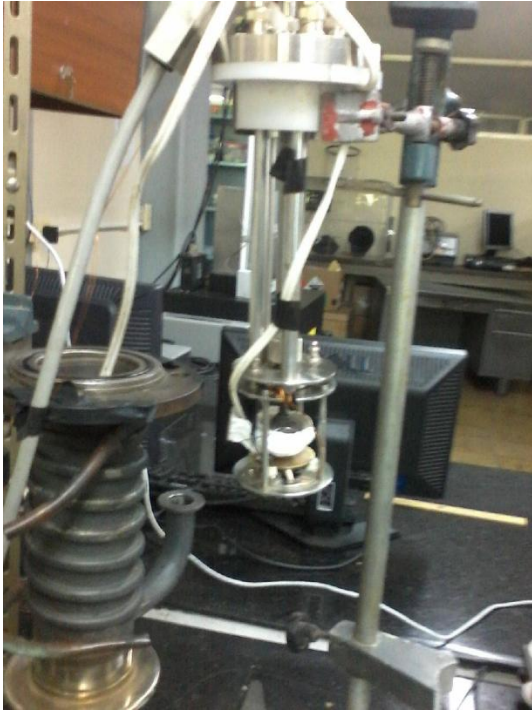


Figura 2.4.3 Termocupla en la celda o sonda.

2.5 .Rayos x

Los rayos x se producen cuando cualquier partícula eléctricamente cargada a una gran velocidad se desacelera al encontrarse con un obstáculo o blanco, los electrones suelen ser usados para dicho propósito. El tubo de rayos-x , está básicamente compuesto por una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje aplicado a estos electrodos, rápidamente arrastra a los electrones a gran velocidad al ánodo y producen radiación x de frenado, la cual presenta un continuo de valores de energía con que llegan al ánodo. Los rayos γ que se producen en el punto de impacto radian todas las direcciones [23]

La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra. La difracción está basada en las interferencias que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación. La técnica de DRX consiste en la emisión de rayos X sobre una muestra sólida, cristalina, poli cristalina o polvos de cristal; debido al arreglo periódico de las moléculas o átomos de la muestra, los planos cristalinos reflejan los rayos en diferentes direcciones. La interferencia de los rayos reflejados por un conjunto de planos paralelos igualmente espaciados sucede para cierto ángulo 2θ entre el vector del rayo incidente y el vector del rayo reflejado. La famosa ley de Bragg estipula la siguiente relación entre la longitud de onda de los rayos x y el ángulo θ para un conjunto de planos (h, k, l) espaciados una distancia d figura 2.5.1:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5.1)$$

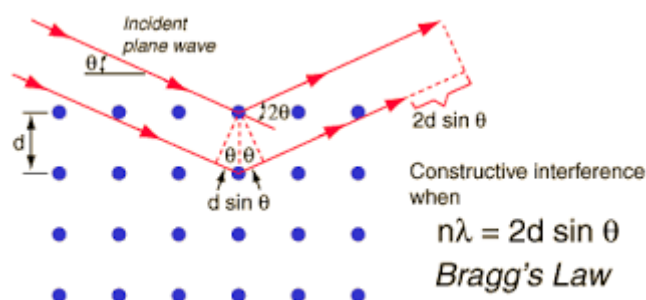


Figura 2.5.1. Ley de Bragg.

El análisis de difracción de rayos x se realiza en base en la ec (2.5.1), con esto es posible dilucidar el tipo de estructura de una muestra sólida y determinar sus parámetros de red [9]. Caracteriza todo tipo de material con estructura cristalina (no amorfa), los rayos x difractan los materiales y producen distintos patrones de barrido que funcionan como “huella digital” de un material cristalino para permitir la identificación y cuantificación de fases desconocidas en una muestra. Las muestras pueden estar en forma de polvo o en sólido. Cuando se hace incidir un haz de rayos x sobre un polímero, típicamente se observa una dispersión en la región amorfa que comprende desde los 10 hasta los 50 grados.

Algunos polímeros muestran difractogramas en los cuales se ven “picos” difusos, tal como sucede con los patrones de difracción de rayos x de los líquidos. Esto deja ver que existe un orden de corto alcance, es decir, evidencia la presencia de regiones amorfas. Pero hay polímeros para los cuales el difratograma muestra picos bien resueltos, lo cual hace evidente la existencia de regiones cristalinas en las cuales se cumple la ley de difracción de Bragg.

Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados a temperatura ambiente usando un difractor X'Pert-XRD PANalytical figura 2.5.2: utilizando la línea K α del Cu ($\lambda=1.548 \text{ \AA}$, 45 kV y 40 mA), el rango de medida fue de 5 a 90 grados en la configuración 2 θ , y un paso de 0.02 grados, se utilizó un filtro de Níquel para evitar la línea K β del Cu.



Figura 2.5.2. Equipo comercial de difracción de rayos- x marca PANalytical

Capítulo 3. Resultados y análisis.

3.1. Resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las curvas de cambios térmicos, debidos bien sea a transiciones de fase o reacciones de descomposición, obtenidas a partir del análisis térmico de las membranas y de los polímeros precursores PVA, Cs, ácido hipofosfórico y el cerámico N_2bO_5 , mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se observan en la figura 3.1:

Para el PVA puro (curva roja), la T_g se observa alrededor de $32^{\circ}C$ (Figura 3.3), luego se presenta una pequeña caída en la línea de base alrededor de los $115^{\circ}C$ debido al proceso de deshidratación de la muestra o evaporación del agua absorbida en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Seguidamente, alrededor de $218^{\circ}C$, se observa un segundo pico endotérmico cuyo punto de arranque es $204^{\circ}C$ con una entalpia de 46.2 J/g y atribuido al punto de fusión del polímero. Al final del barrido se observa un tercer pico endotérmico a los $292^{\circ}C$ debido a la descomposición del polímero cuyo punto de arranque es $285^{\circ}C$ con una entalpia de 522.2 J/g y atribuido a la descomposición del polímero.

Para el Cs puro (curva negra) se observa un pico alrededor de los $115^{\circ}C$ con una temperatura de arranque de $75^{\circ}C$ y una entalpia de 30.2 J/g atribuible al proceso de deshidratación de la membrana, similar al PVA. Al final del barrido se observa un proceso exotérmico alrededor de $307^{\circ}C$ con una temperatura de arranque de $290^{\circ}C$ y una entalpia de -144.8 J/g atribuible al rompimiento espontáneo de las cadenas poliméricas. Para el Nb_2O_5 (curva verde) no se observan eventos térmicos indicando la presencia de una sola fase en todo el rango de barrido de temperatura.

Para la combinación de PVA/Cs 80:20 (curva azul), la T_g se observa alrededor de $26^{\circ}C$ (Figura 3.3a), luego se observa una caída en la línea de base hasta los $195^{\circ}C$ debido a la deshidratación de la muestra, seguido de un pico endotérmico alrededor de $207^{\circ}C$ antes del punto de fusión del PVA que ocurre alrededor $218^{\circ}C$ con una temperatura de arranque a los $197^{\circ}C$ y una entalpia de 2.1 J/g . Al final del barrido y por arriba de los $300^{\circ}C$ se observa el inicio del proceso de descomposición de esta combinación polimérica. Nótese que no aparece el pico endotérmico de la descomposición del PVA en la descomposición de este que ocurrió a $292^{\circ}C$. Este resultado nos permite colegir que los polímeros PVA/Cs al combinarse se forma una nueva estructura polimérica.

Para PVA/Cs80:20+0.4 H_3PO_2 (Curva fucsia), la T_g se observa alrededor de $95^{\circ}C$ (Figura 3.3.b), luego se observa una caída en la línea de base hasta los $190^{\circ}C$ debido a la deshidratación de la muestra, seguido de un pico exotérmico en $267^{\circ}C$ con una temperatura de arranque en $253^{\circ}C$ y una entalpia de -156.1 J/g relacionado con el rompimiento de las cadenas del polímero y la descomposición de la membrana. Estos valores se registran en la tabla 3.1.

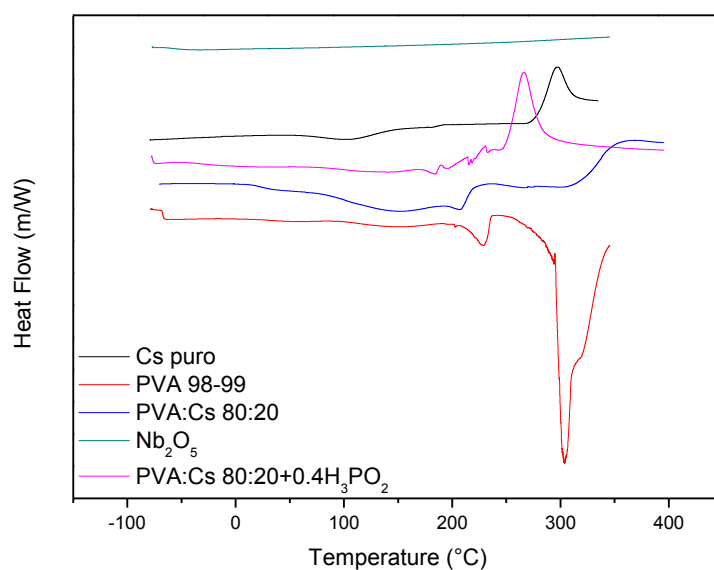


Figura 3.1. Diagramas DSC para PVA 98-99, Cs puro, PVA /Cs 20-80, Nb_2O_5 y PVA/Cs80:20+0.4 H_3PO_2 .

Tabla 3.1. Resultados DSC y entalpías para: PVA, Cs, PVA: Cs80:20 Y PVA/Cs80:20+40% H_3PO_2

Muestras	PVA	Cs	N2bO5	PVA:Cs80:20	PVA/Cs80:20+40% H_3PO_2
Debido a la	115 °C	115°C	-	195°C	190 °C
Salida agua.	-	30.2 J/g	-	-	23.6J/g
Proceso Endotérmico.	218°C 46.2 J/g	-	-	197 °C 2.1J/g	-
Proceso Exotérmico.		307°C 114.8J/g	-	-	253°C -156.1J/g
Descomposición.	292°C	350°C	-	367°C	360°C

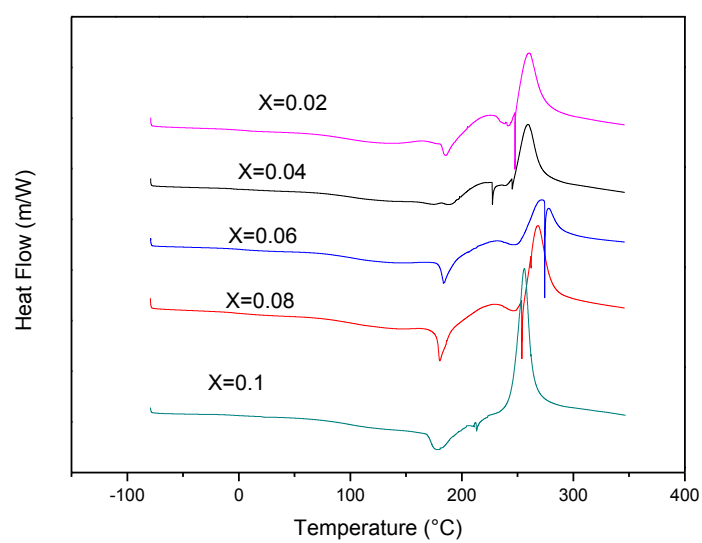


Figura 3.2. Diagramas DSC para PVA/Cs 80:20+0.4H₃PO₂+X Nb₂O₅ concentraciones X=0,02 a X=0,1.

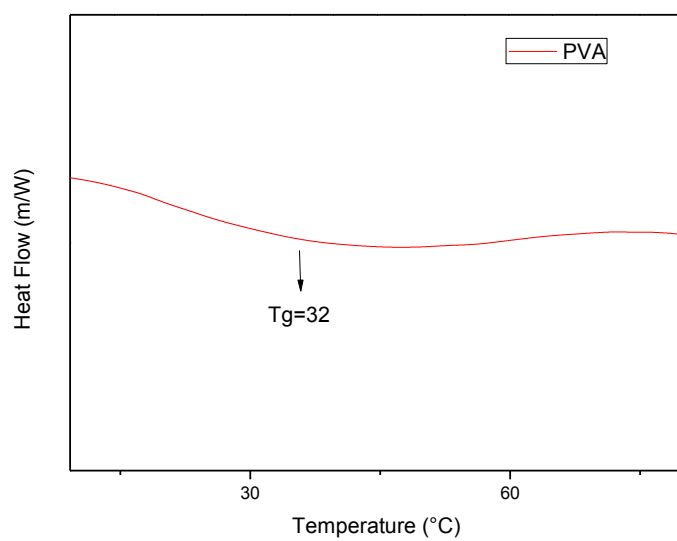


Figura 3.3. Diagramas DSC para PVA puro. Donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

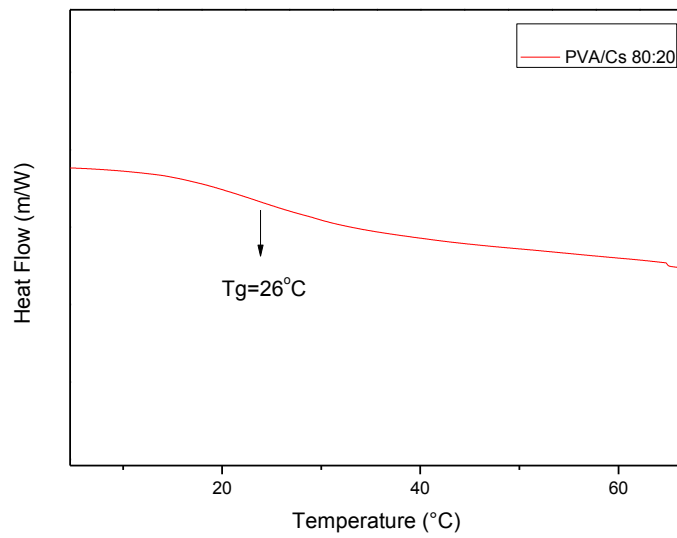


Figura 3.3.a. Diagramas DSC para PVA/Cs80:20. Donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

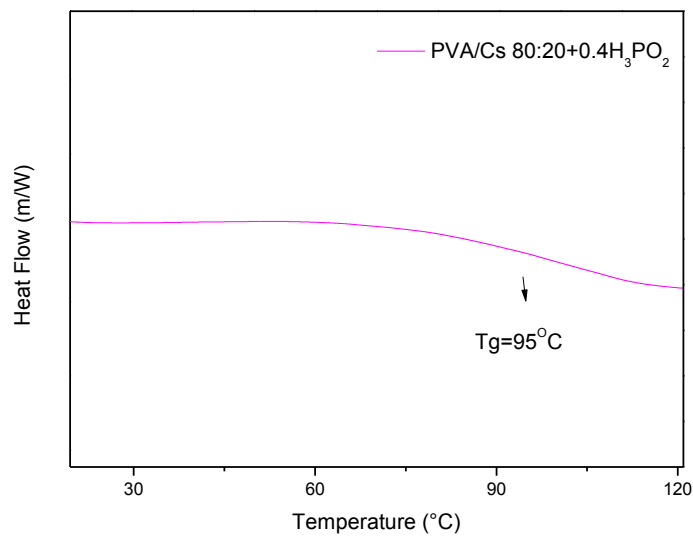


Figura 3.3.b. Diagramas DSC para PVA/Cs80:20+0.4H₃PO₂ . Donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

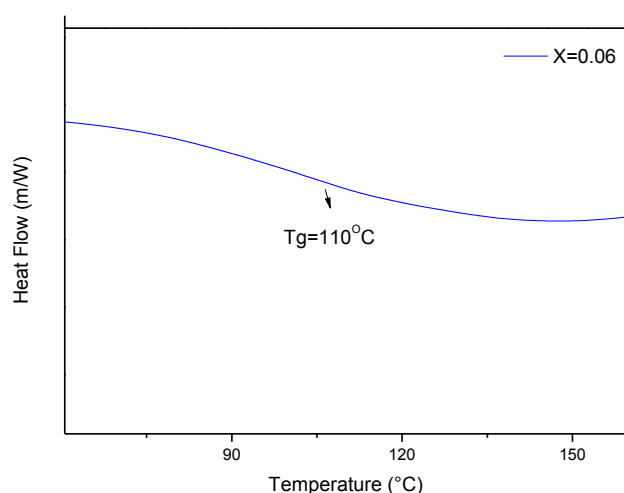


Figura 3.3.c. Diagramas DSC para PVA/Cs 80:20+40% H_3PO_2 +0.06 Nb_2O_5 . Donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

Los termogramas de las Figuras 3.2 y 3.3, 3.3 a, 3.3.b, 3.3.c corresponden a las membranas dopadas con PVA, Cs, ácido hipofosforoso y óxido de niobio para diferentes concentraciones de PVA/ Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 +X Nb_2O_5 X=0.02 hasta X= 0,1 y las T_g para PVA, PVA/Cs 80:20, PVA/ Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 y PVA/ Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 + 0.06 Nb_2O_5

Para todas las concentraciones se observa la T_g alrededor de los 110 °C, ver por ejemplo para $x=0.06$ Figura 3.3.c, seguidas de un pico alrededor de los 180°C debido a una anomalía endotérmica con una temperatura de arranque 171°C y una entalpía de 19.3 J/g el cual corresponde al punto de fusión. Finalmente se observa otro pico exotérmico alrededor de 256°C con temperatura de arranque de 245°C y una entalpía de -187.2 J/g debido al rompimiento de las cadenas del polímero y a su descomposición, similar a lo observado para el quitosano. Los valores de temperatura y entalpía asociados a las anomalías observadas se encuentran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros DSC para el sistema PVA/Cs80:20+0.4 H_3PO_2 +X Nb_2O_5 concentraciones X=0,02 a X=0,1. En el rango de estudio, con un barrido de 10°C/min desde -80°C hasta 400°C. ΔH , es el cambio de entalpía asociado a los procesos térmicos.

Concentraciones	Anomalía		Anomalía	
	Onset(°C)	$\Delta H(\text{J/g})$	Onset (°C)	$\Delta H(\text{J/g})$
0.02	171	19.3	245	-187.2
0.04	181	15.2	247	-190.0
0.06	181	10.6	257	-48.2
0.08	177	16.8	261	-111.7
0.1	184	0.73	246	-107.8

Al comparar las curvas DSC de las membranas con composición PVA/Cs80:20+0.4H₃PO₂+X Nb₂O₅ con concentraciones de X=0.02 hasta X=0.1 y las de los precursores (figuras 3,1, 3,2 y figura 3,3) se observa que el pico endotérmico de descomposición de PVA ocurre alrededor de 292°C y no se presentan en ninguna de las combinaciones. Por otro lado, el pico de fusión de la parte cristalina del PVA que ocurre alrededor de 218°C, si ocurre en todas las combinaciones pero con una entalpía de transición mucho menor y temperaturas más bajas (alrededor de 185°C). Sin embargo, el pico exotérmico del Cs que ocurre alrededor 307°C, aparece en las combinaciones alrededor de 250°C con ligeras variaciones en la entalpía y en la temperatura que dependen de la concentración del óxido de niobio, indicando que hay coordinación entre los polímeros y las nanopartículas. También se puede evidenciar que al agregar las nanopartículas el punto de fusión cambia comparados con los precursores y la membrana dopada con ácido hipofosforoso se observa una disminución de este, por ejemplo para PVA: Cs80:20 es de 218 °C y para PVA/Cs80:20+0.4H₃PO₂ es de 215°C mientras que para las dopadas con oxido de niobio el punto de fusión de estas disminuye en un rango entre los 171°C y 183°C dando lugar a picos endotérmico los cuales disminuyen al agregar las nanopartículas a los precursores .

La transición vítrea (T_g) se presenta alrededor de 110 °C para todas las concentraciones de oxido de niobio la cual está por arriba de lo encontrado para el PVA, PVA: Cs80:20 y PVA/ Cs80:20+0.4H₃PO₂.

3.2. Resultados del análisis termogravimétrico (TGA).

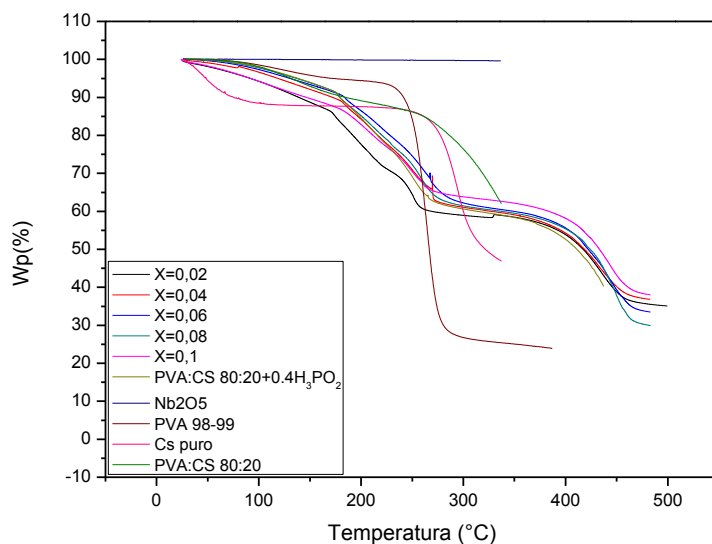


Figura 3.3.1 Curvas de termogravimétricas (peso porcentual contra temperatura) para: PVA 98-99, Cs puro, Cs-PVA 20-80, Nb₂O₅, PVA/Cs80:20+40% H₃PO₂ y PVA/Cs80:20+H₃PO₂+X Nb₂O₅ con concentraciones X=0,02 a X=0,1.

La Figura 3.3.1 muestra los resultados de TGA para todas las muestras. Para el PVA puro (curva negra) se observa una primera pérdida de peso desde 30 °C hasta 229 °C del orden de 6.7% atribuible al proceso de deshidratación de la muestra, inicialmente la evaporación del agua absorbida en la superficie de la membrana y luego al agua atrapada dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Finalmente una pérdida abrupta de peso alrededor de 229 °C a 285 °C del orden de 64.3% debido a la descomposición de la muestra. Para el Cs (curva sapote) se observa una pérdida inicial del peso de 14.4% desde 30 °C hasta aproximadamente 100 °C, atribuible a la evaporación del agua superficial, para permanecer su peso constante hasta aproximadamente 255 °C, donde experimenta una pérdida rápida de peso hasta el 38.2 % de su peso inicial a los 332 °C. Para el Nb₂O₅ (curva azul claro), se observa que su peso permanece constante en todo el rango de temperatura, desde 0 °C hasta 350 °C.

Para el PVA/Cs 80:20 (curva verde), se observa un comportamiento diferente a la de sus precursores, indicando un polímero diferente (copolímero) con una salida de agua permanente al aumentar la temperatura hasta aproximadamente 136 °C, donde ha perdido un peso total de 5.7%. Luego se observa otra pérdida más rápida de masa de alrededor de 8.6 % desde 136 °C hasta los 254 °C, hasta lograr una pérdida total de masa de 23.0% a los 334.6 °C, que podría deberse a su descomposición.

Para las otras curvas de TGA correspondientes a PVA/Cs 80:20+40%H₃PO₂ y PVA-Cs 80:20+40%H₃PO₂+X%Nb₂O₅ con concentraciones de x=0.02 hasta x=0.1 la complejidad de las pérdidas de masa son similares. Así, tenemos una pérdida de peso desde 25 °C hasta alrededor de 170 °C del orden de 14 % debido al proceso de deshidratación de la membrana, luego se observa otra caída abrupta de peso desde 170 °C hasta alrededor de 270 °C del orden de 26%, seguida de una caída lenta de peso de los 270 °C hasta los 400 °C y finalmente por arriba de 400 °C otra caída abrupta que corresponde a un peso del orden del 30%. En la tabla 3.2.1 se muestran con mayor precisión los diferentes valores mencionados arriba para cada una de las concentraciones de óxido de niobio.

Tabla 3.2.1. Valores característicos de PVA, Cs, Nb₂O₅ puro, PVA: Cs 80:20, PVA/ Cs 80:20+40% H₃PO₂ y PVA/Cs 80:20+40% H₃PO₂+X Nb₂O₅ concentraciones X=0,02 a X=0,1. Descomposición térmica mediante la técnica de TGA. Así T_{d1} y T_{d2} hace referencia a las temperaturas de deshidratación inicial, T_D a la temperatura de descomposición, W_{d1} (%), W_{d2} (%), W_D (%) a la pérdida de masa en cada uno de los procesos.

Muestras	Td ₁ (°C)	Wd ₁ (%)	Td ₂ (°C)	Wd ₂ (%)	T _D (°C)	W _D (%)
PVA 98-99	30-228	6.7	-	-	228-284	64.3
Cs puro	30-255.	14.4	-	-	255 332	38.2
N₂bO₅ puro	-	-	-	-	-	-
PVA:Cs 80:20	28-136	5.7	136-254	8.6	254-334	23.0
PVA/Cs80:20+40% H₃PO₂	28-173	11.5	173-270	27.6	270-500	-
X=0.02	24-169	13.7	169-267	26.1	267-458	22.9
X=0.04	29-178	10.8	178-268	23.5	268-448	25.9
X=0.06	27-182	9.8	182-280	26.3	280-456	26.8
X=0.08	27-174	8.7	174-257	22.3	257-453	33.8
X=0.1	24-182	13.7	182-265	13.6	265-465	26.9

Relacionando los resultados de TGA con los de DSC, observamos correlaciones entre los picos asociados a la descomposición de las diferentes muestras. Para el PVA la descomposición ocurre alrededor de 280°C lo cual concuerda aproximadamente con el pico de DSC que ocurre alrededor 290 °C. Para el Cs se observa una pérdida de masa fuerte alrededor de 300°C, lo cual coincide con el pico exotérmico del DSC alrededor de esta misma temperatura. Sin embargo para la combinación de PVA con CS, no aparece la fuerte pérdida de masa del PVA, que concuerda con la ausencia del correspondiente pico endotérmico del PVA en la curva de DSC. Al agregarle el ácido a la combinación de PVA: Cs, resulta más compleja la curva de pérdida de masa lo que atribuimos a diferentes etapas de descomposición del polímero (pirólisis). Esta tendencia continúa en las muestras en las que se han dispersado las nano partículas de Nb₂O₅, con ligeras variaciones en la rapidez con la que se pierde masa. Sin embargo, es de notarse que el ácido y las nanopartículas permiten mayores temperaturas de estabilidad de las muestras (valores más altos en la descomposición final de las muestras) comparado con el PVA o el Cs puros.

3.3. Resultados de la Espectroscopia de Impedancia.

Las figuras 3.3.1 ,3.3.2 , 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 muestra los diagramas de Nyquist (parte real de Z vs parte imaginaria de Z) de las membranas con diferentes concentraciones de óxido de niobio $X=0,02$ hasta $X=0,1$ ya que estos permiten determinar los valores de conductividad iónica DC. Se observa en todos los espectros una región lineal a bajas frecuencias en la parte derecha del diagrama, esto se debe a los procesos de transporte de carga en la interfaz electrolito-electrodos. En la parte izquierda de las figuras se presenta una región semicircular a altas frecuencias que corresponde al transporte de carga en el volumen de las muestras. La intersección de los datos con el eje real, ya sea extrapolando la parte lineal del espectro o la parte izquierda del semicírculo, correspondiente al punto con coordenadas $(Z', 0)$ es equivalente a R (resistencia del volumen de la muestra). A partir de este valor se obtiene la conductividad utilizando la ecuación $\sigma=l/RA$ donde l y A corresponden al espesor y el área de la membrana respectivamente. También se observa que al aumentar la temperatura de las diferentes concentraciones los valores de resistencia disminuyen, indicando que los procesos de conducción iónica en estas membranas están activados térmicamente.

La figura 3.3.1 muestra el diagrama de Nyquist para la membrana $x=0.02$ en el rango de temperaturas desde 30 hasta 110°C. En la tabla 3.31 se muestran los valores de T , R , σ , $1000/T$ y $\log\sigma$. El gráfico de Arrhenius $\log \sigma$ vs $1000/T$ se presenta en la figura 3.3.2 Análogamente para las membranas con las otras concentraciones se presentan en las figuras 3.3.2 , 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 y sus correspondientes gráficos de Arrhenius y VTF en las Figuras 3.3.2 , 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 . En las tablas 3.3.2, 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 se presentan los demás datos de las membranas con las diferentes concentraciones de óxido de niobio.

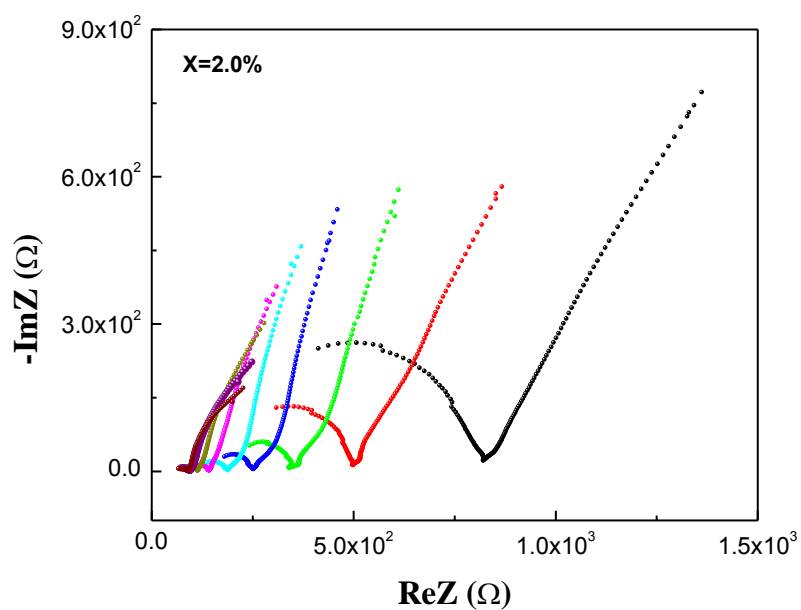
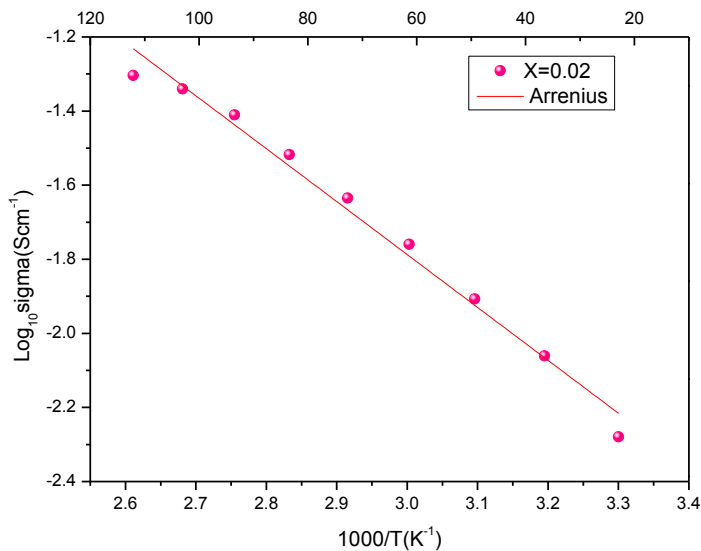


Figura 3.3.1. Gráfico de Nyquist para la membrana de concentración 80/20 PVA/CS +0.4 H₃PO₄+0.02Nb₂O₅

TABLA 3.3.1. Resultados de análisis de impedancias $X=0.02$ para obtener los valores de conductividad y realizar el gráfico de $\log \sigma$ vs $1000/T$.

T °K	R Ω	σ (Scm^{-1})	1000/T	$\log \sigma$
303	825	5,25E-03	3,30	-2,27
313	499	8,69 E-03	3,19	-2,06
323	350	1,23 E-02	3,09	-1,90
333	249	1,73E-02	3,00	-1,75
343	187	2,31 E-02	2,91	-1,63
353	143	3,03 E-02	2,83	-1,51
363	112	3,88 E-02	2,75	-1,41
373	95	4,57 E-02	2,68	-1,33
383	87	4,97 E-02	2,61	-1,30



En la figura 3.3.2.1 aparece el grafico de $\log \sigma$ vs $1000/T$ con su respectivo ajuste para PVA: Cs 80:20+0.4H₃PO₂+0.02Nb₂O₅. Las líneas solidas corresponden al ajuste descrito $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{K_B}$.

TABLA 3.3.1.1 Energía de activación E_a , en la región de temperatura y se calcula usando la ecuación Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{TK_B}$ para $X=0.02$.

concentraciones	E_a
X	(e V)
0.02	0.28

Esta muestra presenta un comportamiento tipo Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{TK_B}$, donde K_B es la constante de Boltzman y E_a es la energía de activación mostrada en la tabla 3.3.1.1 para la concentracion $x=0.02$; este comportamiento indica un mecanismo de transporte iónico por debajo de los 120°C que corresponde a la fase cristalina del polímero.

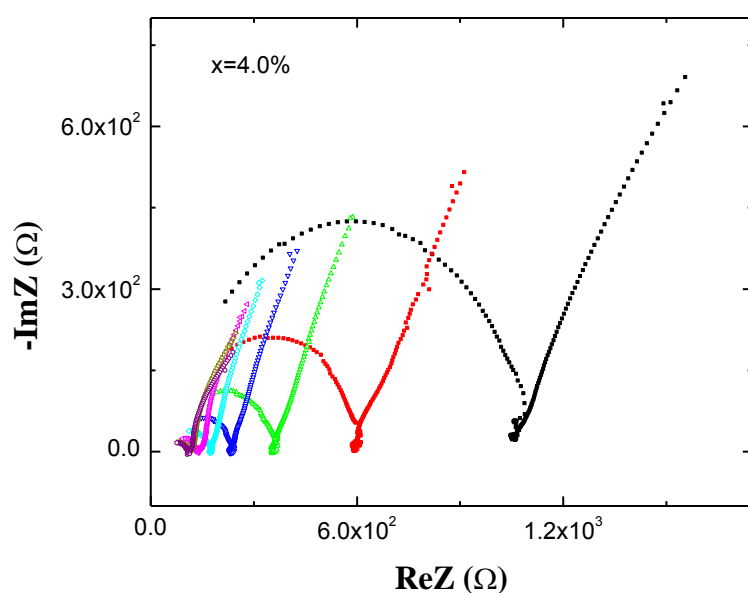
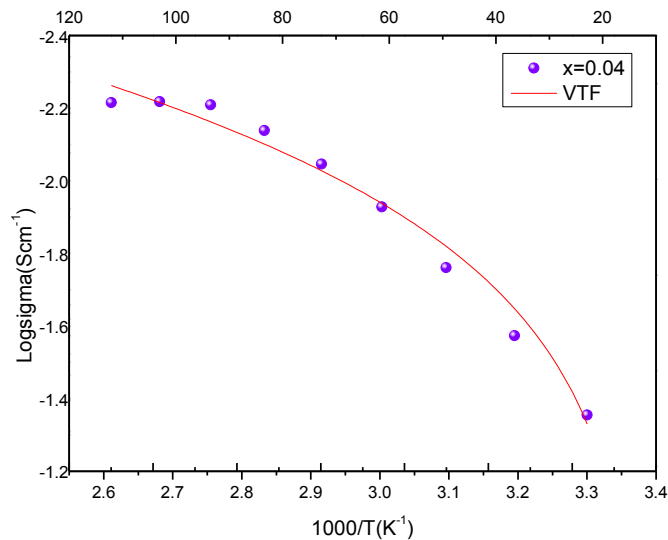


Figura 3.3.2. Gráfico de Nyquist para la membrana de concentración 80/20 PVA/CS +0.4 H₃PO₄+0.04Nb₂O₅

TABLA 3.3.2. Resultados de análisis de impedancias para X=0.04 obtener los valores de conductividad y realizar el grafico de log σ vs 1000/T.

T	R	σ	1000/T	Log σ
°k	Ω	(Scm ⁻¹)	-	-
303	1.060	4,51E-03	3,30	-2,34
313	598	7,99E-03	3,19	-2,09
323	366	1,31E-02	3,09	-1,88
333	236	2,03E-02	3,00	-1,69
343	173	2,77E-02	2,91	-1,55
353	136	3,53E-02	2,83	-1,45
363	113	4,24E-02	2,75	-1,37
373	110	4,34E-02	2,68	-1,36
383	111	4,31E-02	2,61	-1,36



En la figura 3.3.2.2 aparece el grafico de $\log \sigma$ vs $1000/T$ con su respectivo ajuste para PVA: Cs 80:20+0.4H₃PO₂+0.04 Nb₂O₅. Las líneas solidas corresponden al ajuste descrito de VTF $Ln \sigma = Ln \sigma - \left[\frac{E_a}{K_B(T-T_0)} \right]$.

TABLA 3.3.1.2 Energía de activación E_a , en la región de temperatura se calcula usando la ecuación VTF $Ln \sigma = Ln \sigma - \left[\frac{E_p}{K_B(T-T_0)} \right]$ para X=0.04.

concentración	E_p	T_o
X	(eV)	(°C)
0.04	0.318	146,86

Este corresponde al ajuste realizado tipo VTF $Ln \sigma = Ln \sigma - \left[\frac{E_p}{K_B(T-T_0)} \right]$ donde encontramos la energía de E_p y el valor T_o . Usando el valor obtenido para T_o podemos encontrar un valor aproximado de la Tg dato por la fórmula $T_o = T_g + 50K$ [24], en nuestro caso al realizar los cálculos estos valores no coinciden con los valores obtenidos en las medidas de DSC como se observa en la Figura 3.3, esto debido a que el tratamiento térmico realizado a las muestras en cada técnica fue diferente. En el caso de las medidas de DSC las muestras contienen agua superficial y estructural mientras que en las medidas de impedancias son tratadas térmicamente durante la recolección de datos y ellas contienen únicamente agua estructural.

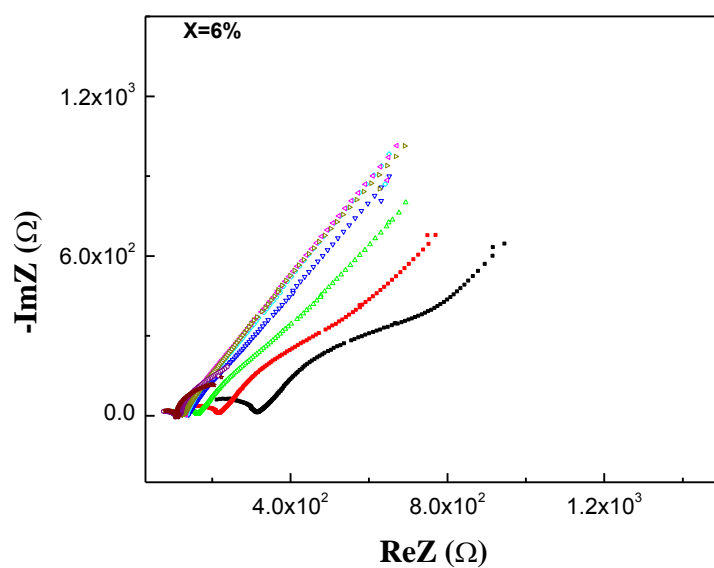
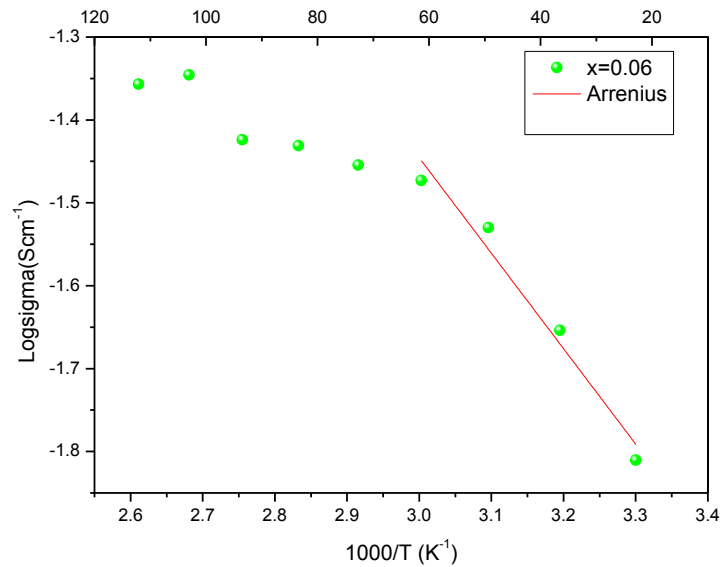


Figura 3.3.3. Gráfico de Nyquist para la membrana de concentración 80/20 PVA/CS +0.4 H₃PO₄+0.06Nb₂O₅

TABLA 3.3.3. Resultados de análisis de impedancias para x=0.06 obtener los valores de conductividad y realizar el gráfico de log σ vs 1000/T.

T	R	σ	1000/T	Log σ
°K	Ω	(Scm ⁻¹)	-	-
303	309	1,54E-02	3,30	-1,81
313	215	2,22 E-02	3,19	-1,65
323	162	2,95 E-02	3,09	-1,52
333	142	3,36 E-02	3,00	-1,47
343	136	3,51 E-02	2,91	-1,45
353	129	3,70 E-02	2,83	-1,43
363	127	3,76 E-02	2,75	-1,42
373	106	4,51 E-02	2,68	-1,34
383	109	4,39 E-02	2,61	-1,35



En la figura 3.3.3 aparece el grafico de $\log \sigma$ vs $1000/T$ con su respectivo ajuste para PVA: Cs 80:20+40% H_3PO_2 +0.06 Nb_2O_5 . Las líneas solidas corresponden al ajuste descrito por Arrhenius $Ln \sigma = Ln \sigma - \frac{E_a}{K_B T}$

TABLA 3.3.1.3 Energía de activación, E_a , en la región de temperatura $T < 120^\circ C$ se calcula usando la ecuación Arrhenius $Ln \sigma = Ln \sigma - \frac{E_a}{K_B}$ para $X=0.06$

concentraciones	E_a
X	(e V)
0.06	0,022

Esta muestra presenta un comportamiento tipo Arrhenius $Ln \sigma = Ln \sigma - \frac{E_a}{TK_B}$, donde K_B es la constante de Boltzman y E_a es la energía de activación mostrada en la tabla 3.3.1.3 para la concentracion $x=0.06$; este comportamiento indica un mecanismo de transporte iónico por debajo de los $120^\circ C$ que corresponde a la fase cristalina del polímero.

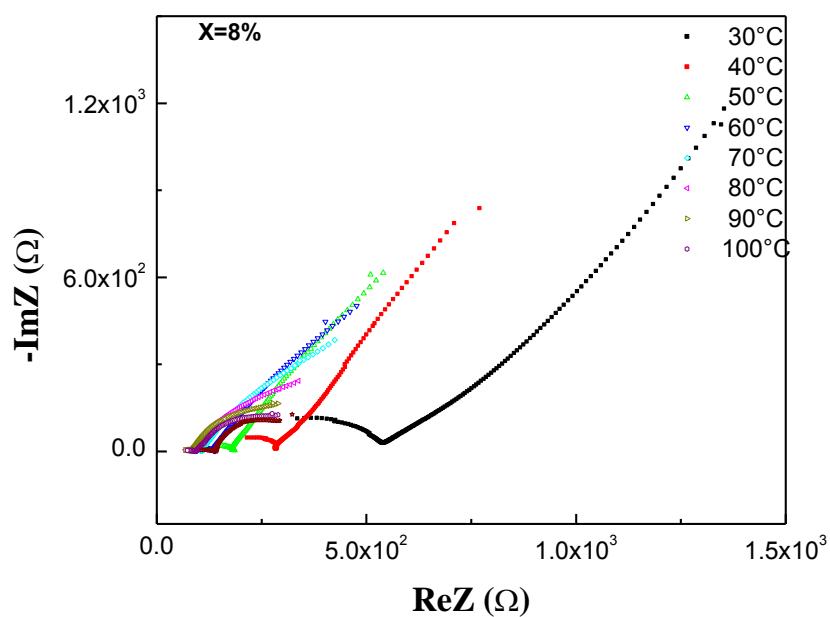
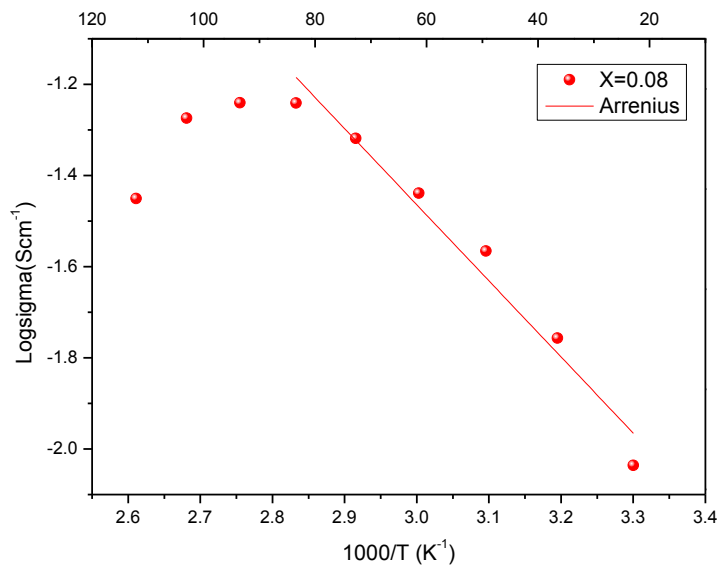


Figura 3.3.4. Gráfico de Nyquist para la membrana de concentración 80/20 PVA/CS +0.4 H₃PO₄+0.08Nb₂O₅

TABLA 3.3.4. Resultados de análisis de impedancias para X=0.08 obtener los valores de conductividad y realizar el gráfico de $\log \sigma$ vs $1000/T$.

T	R	σ	1000/T	Log σ
°k	Ω	(Scm ⁻¹)	-	-
303	538,02	9,20E-3	3,30	-2,036
313	282,92	1,75 E-3	3,19	-1,756
323	182,09	2,71 E-2	3,09	-1,565
333	135,95	3,64 E-2	3,00	-1,438
343	103,12	4,80 E-2	2,91	-1,318
353	86,28	5,73 E-2	2,83	-1,241
363	86,14	5,74 E-2	2,75	-1,240
373	93,11	5,31 E-2	2,68	-1,274
383	139,79	3,54 E-2	2,61	-1,450



En la figura 3.3.2.4 aparece el grafico de $\log \sigma$ vs $1000/T$ con su respectivo ajuste para PVA: Cs 80:20+40% H3P02+0.08 Nb2O5. Las líneas solidas corresponden al ajuste descrito por Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{K_B T}$ y VTF $\ln \sigma = \ln \sigma - \left[\frac{E_a}{K_B (T - T_0)} \right]$

TABLA 3.3.1.4 Energía de activación, E_a , en la región de temperatura $T < 150^\circ\text{C}$ se calcula usando la ecuación Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{K_B}$ para $X=0.08$

concentraciones	E_a
X	(e V)
0.08	0.32

Esta muestra presenta un comportamiento tipo Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{TK_B}$, donde K_B es la constante de Boltzman y E_a es la energía de activación mostrada en la tabla 3.3.1.1 para la concentracion $x=0.08$; este comportamiento indica un mecanismo de transporte iónico por debajo de los 120°C que corresponde a la fase cristalina del polímero.

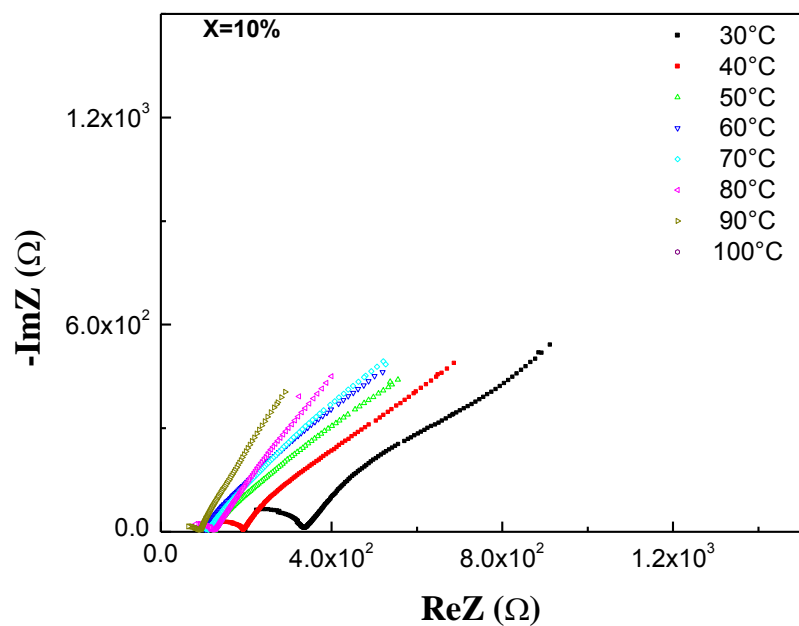
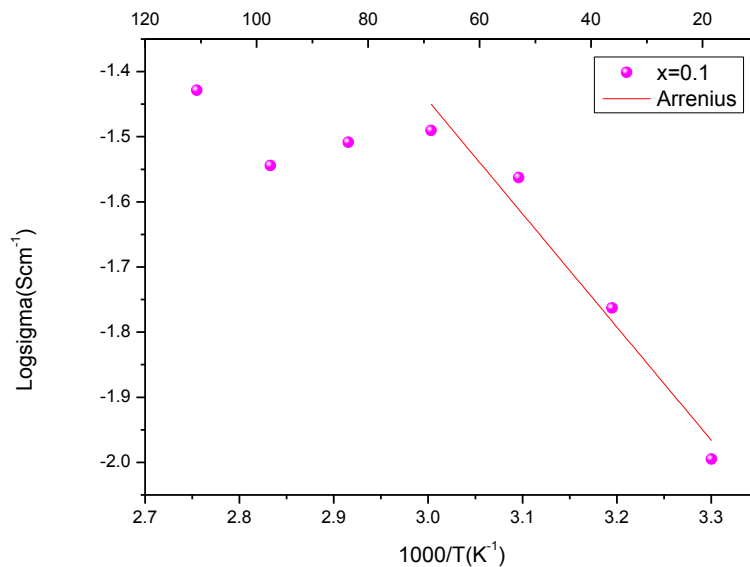


Figura 3.3.5. Gráfico de Nyquist para la membrana de concentración 80/20 PVA/CS +0.4 H₃PO₄+0.1Nb₂O₅

TABLA 3.3.5. Resultados de análisis de impedancias para x=0.1 obtener los valores de conductividad y realizar el gráfico de log σ vs 1000/T.

T	R	σ	1000/T	Log σ
°k	Ω	(Scm ⁻¹)	-	-
303	332,14	1,01E-2	3,30	-1,99
313	194,81	1,72E-2	3,19	-1,76
323	122,82	2,73E-2	3,09	-1,56
333	104	3,23E-2	3,00	-1,49
343	108,44	3,09E-2	2,91	-1,50
353	117,7	2,85E-2	2,83	-1,54
363	90,22	3,72E-2	2,75	-1,42



En la figura 3.3.2.5 aparece el grafico de $\log \sigma$ vs $1000/T$ con su respectivo ajuste para PVA/Cs 80:20+0.4H₃PO₂+0.1 Nb₂O₅. Las líneas solidas corresponden al ajuste descrito por Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{K_B T}$.

TABLA 3.3.1.5 Energía de activación, E_a , en la región de temperatura se calcula usando la ecuación Arrhenius $\ln \sigma = \ln \sigma - \frac{E_a}{K_B}$ para $X=0.1$

concentraciones	E_a
X	(e V)
0.1	0,337

Al efectuar el estudio de la conductividad y la concentración a 30°C de temperatura sobre las membranas se encuentran los valores de conductividad consignados en la tabla 3.3.1.6:

Tabla 3.3.1.6 conductividad para las membranas de óxido de niobio PVA/CS80:20 +0.4 H₃PO₄+xNb₂O₅ concentraciones $x=0.02$ hasta $x=0.1$.

concentraciones	Conductividad
x	(Scm ⁻¹)
0.02	5,25E-03
0.04	4,51 E-03
0.06	1,54 E-02
0.08	9,22 E-03
0.1	1,01 E-02

Se observa que la membrana que presenta más conductividad es la dopada con óxido de niobio a $X=0.06$ mostrando una conductividad de $1.54 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ a 30°C . El comportamiento de la conductividad iónica en función de la temperatura de los materiales poliméricos electrolíticos se describe mediante modelos teóricos, para ello tenemos dos modelos importantes a la hora de hacer análisis de conductividad, el modelo de Arrhenius y el modelo VTF. Así el comportamiento lineal se ajusta al modelo Arrhenius que da cuenta de la conducción esta denominada por una barrera de potencial en el salto de los iones entre sus sitios disponibles, sin mayor efecto de sus cadenas, es decir los iones están libres. Mientras que para el comportamiento VTF este es no lineal, el cual indica que los procesos que contribuyen principalmente a la conductividad del sistema están regulados por los movimientos segmentales de las cadenas de la matriz polimérica, las cadenas interactúan con los iones lo cual promueve la conducción. Con estos modelos es posible determinar la relación de transporte de iones y calcular la energía de activación (E_a) con ella es posible dar cuenta de la energía requerida para que los iones salten de un sitio a otro a través de las membranas poliméricas. Para el estudio del comportamiento de las membranas poliméricas se realizaron los gráficos de $\log \sigma$ vs $1000/T$ para el modelo Arrhenius por medio de la pendiente de este gráfico es posible determinar la energía de activación.

3.4. Resultados de rayos X

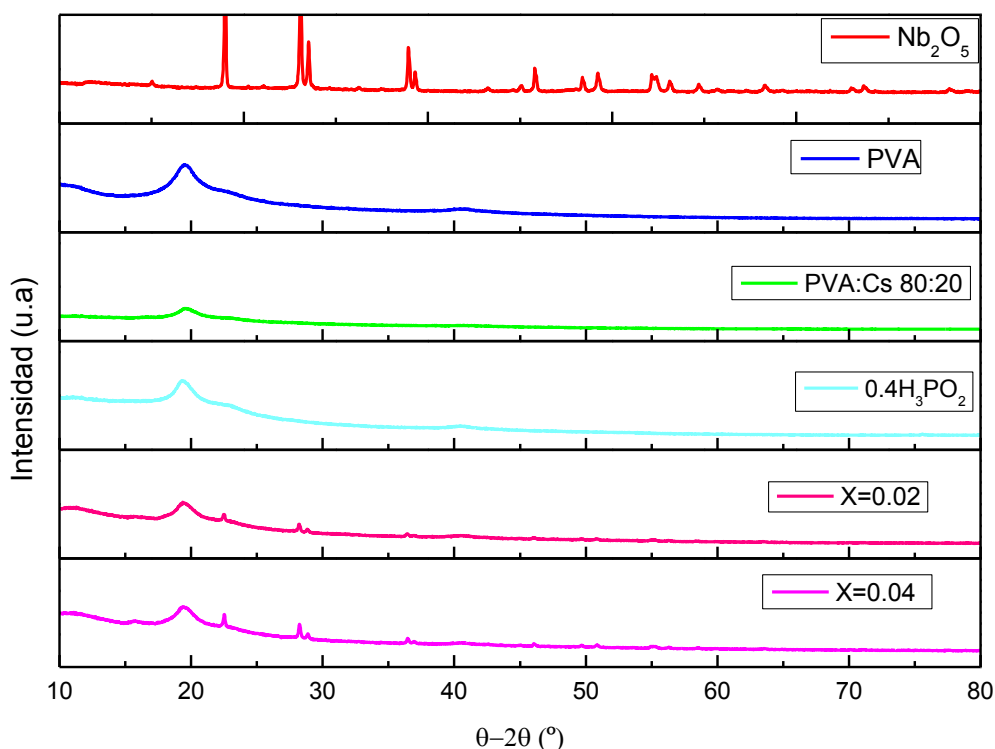


Figura 3.4. Muestra los resultados de dispersión de rayos x, tanto de los precursores PVA puro, Nb_2O_5 , como de las membranas producidas PVA/Cs80:20, PVA/Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 y PVA/Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 +X Nb_2O_5 concentraciones X=0.02 y X=0.04.

Para el Nb_2O_5 (espectro rojo) se observa el patrón de dispersión característico de este óxido reportado en la literatura [24].

Para el PVA (espectro azul) se observa un pico ancho alrededor de los 20° característico de este polímero atribuible a la parte cristalina (Bien sabido que el PVA es mayoritariamente amorfo pero puede presentar una parte cristalina) [25].

Para la combinación de PVA: Cs 80:20 (espectro verde) se observa el pico del PVA el cual es menos intenso, esto indica que hay mayor amorficidad en la combinación de este copolímero. Para PVA/Cs80:20+0.4 H_3PO_2 (espectro azul claro) el grado de amorficidad es parecido al de PVA/Cs80:20 no se muestra mayor cambio en la combinación de este polímero. Para PVA/Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 +0.02 Nb_2O_5 (espectro fucsia) se observa un grado de amorficidad combinado con las nanopartículas en la cual estas no reaccionan con el polímero. (Membrana típica). Para Para PVA/Cs 80:20+0.4 H_3PO_2 +0.04 Nb_2O_5 (espectro morado) igual que en la membrana anterior esta presenta un grado de amorficidad igual y tampoco reaccionan con el polímero.

5. CONCLUSIONES

- ❖ Se han preparado membranas poliméricas con características de electrolitos sólidos basadas en poli alcohol de vinilo (PVA), quitosa (Cs), ácido hipofosforoso (H_3PO_2) y en las cuales se han dispersado nanopartículas porosas de óxido de niobio (Nb_2O_5). Las concentraciones de los polímeros se mantuvieron constantes en la relación PVA: Cs de 80:20. La concentración del ácido con respecto a la combinación de los polímeros fue del 40%. Las nanopartículas se dispersaron en las soluciones polímeros/ácido en concentraciones entre 0.02 y 0.1, resultando membranas con composición PVA/Cs 80:20+40% H_3PO_2 +X Nb_2O_5 (X=0,02 a X=0,1). La inspección óptica (microscopio con aumento de estas membranas muestran su alto grado de homogeneidad en su composición y de espesores bien definidos del orden de $4,6 \times 10^{-2}$ cm. Superiores a las obtenidas de sus precursores. El grado de cristalinidad fue relativamente bajo según los resultados de dispersión de rayos X.
- ❖ Al comparar las curvas DSC de las membranas con composición PVA: Cs80:20+40% H_3PO_2 +X Nb_2O_5 concentraciones X=0.02 hasta X=0.1 con las de los precursores (figuras 3,1 y figura 3,2) se observa que el pico endotérmico de descomposición de PVA que ocurre alrededor de 292.7°C no se presentan en ninguna de las combinaciones. Por otro lado, el pico de fusión de la parte cristalina del PVA que ocurre alrededor de 218°C, si ocurre en todas las combinaciones pero con una entalpía de transición mucho menor y temperaturas más bajas (alrededor de 185°C) Sin embargo, el pico exotérmico del Cs que ocurre alrededor 307°C, aparece en las combinaciones alrededor de 250°C con ligeras variaciones en la entalpía y en la temperatura que dependen de la concentración del óxido de niobio, indicando que la coordinación química del PVA con el Cs para formar un copolímero y entre éstos con el ácido proveedor de protones conductores y las nanopartículas dispersadas.
- ❖ Relacionando los resultados de TGA con los de DSC, observamos correlaciones entre los picos asociados a la descomposición de las diferentes muestras. Para el PVA la descomposición ocurre alrededor de 280°C lo cual concuerda aproximadamente con el pico de DSC que ocurre alrededor 290°C . Para el Cs se observa una pérdida de masa fuerte alrededor de 300°C, lo cual coincide con el pico exotérmico del DSC alrededor de esta misma temperatura. Sin embargo para la combinación de PVA con CS, no aparece la fuerte pérdida de masa del PVA, que concuerda con la ausencia del correspondiente pico endotérmico del PVA en la curva de DSC. Al agregarle el ácido a la combinación de PVA: Cs, resulta más compleja la curva de pérdida de masa lo que se atribuye a diferentes etapas de descomposición del polímero (pirolisis). Esta tendencia

continúa en las muestras en las que se han dispersado las nanopartículas de Nb_2O_5 , con ligeras variaciones en la rapidez con la que se pierde masa. Sin embargo, es de notarse que el ácido y las nanopartículas permiten mayores temperaturas de estabilidad de las muestras (valores más altos en la descomposición final de las muestras) comparado con el PVA o el Cs puros.

- ❖ Los espectros de impedancia tomados en ese sistema de electrolitos sólidos poliméricos (ESP) muestra características similares en la conductividad compleja en todas sus composiciones.
- ❖ Los máximos efectos de incremento en la conductividad DC se obtuvieron por las compositas con un contenido de $x=0.06$ o 6% en peso de Nb_2O_5 sin ningún cambio en el perfil de dependencia térmica. Esto sugiere que la adición afecta la concentración de portadores en el sistema de electrolitos poliméricos sólidos, pero no cambia los mecanismos intrínsecos de la conductividad iónica.
- ❖ El uso de las cadenas del PVA y Cs nos permitió obtener un sistema de ESP con su grado de flexibilidad, coordinación con los protones y su transporte eficaz en la matriz polimérica reforzada con las nanopartículas de Nb_2O_5 .
- ❖ También se puede evidenciar que al agregar las nanopartículas el punto de fusión cambia comparados con los precursores y la membrana dopada con ácido hipofosforoso se observa una disminución de este, por ejemplo para PVA: Cs80:20 es de 218.0°C y para PVA/Cs80:20+40% H_3PO_2 es de 215.3°C mientras que para las dopadas con óxido de niobio el punto de fusión de estas disminuye en un rango entre los 171.0°C y 183.0°C dando lugar a picos endotérmicos los cuales disminuyen al agregar las nanopartículas a los precursores.
- ❖ La transición vítrea T_g de las membranas dopadas con el óxido de niobio se presenta alrededor de 110°C , la cual está por arriba de la T_g de los precursores.

Apéndice A.

A. membranas Poliméricas



Figura A.1: Membranas poliméricas de PVA/Cs, ácido hipofosforoso , óxido de niobio de 2% a 10% en peso.



Figura A.2: Membrana polimérica de PVA/Cs , ácido hipofosforoso , oxido de niobio.

Apéndice B.

B. Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido.

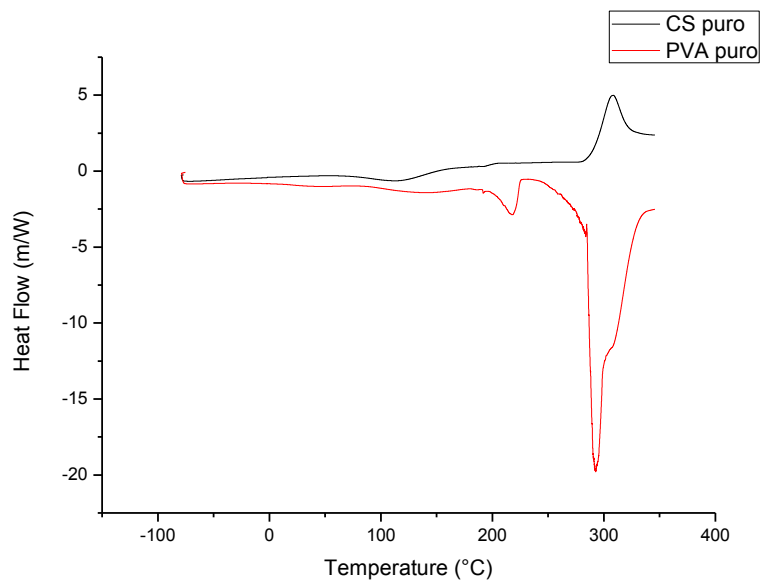


Figura B.1: PVA puro, Cs puro.

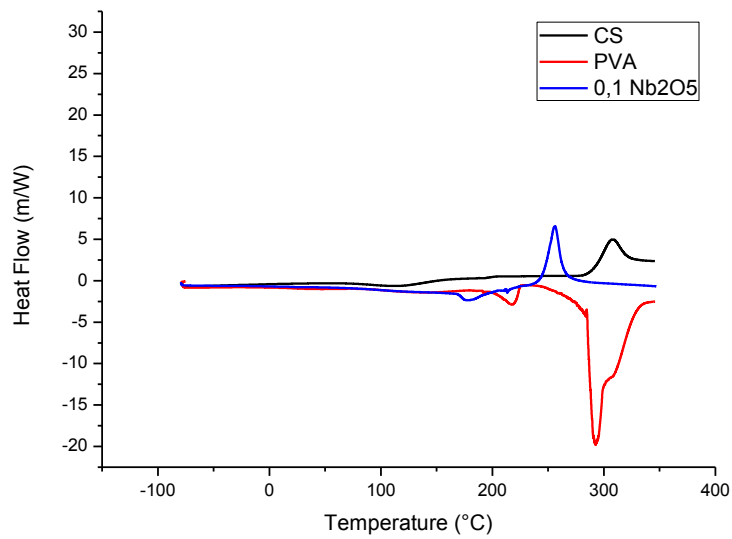


Figura B.2: PVA puro, Cs puro y PVA: Cs 80:20+40% H₃PO₂+0.1Nb₂O₅.

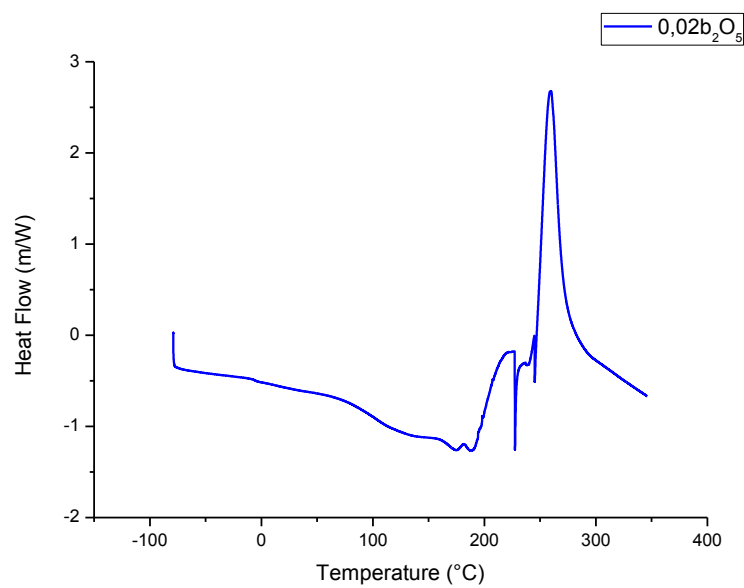


Figura B.3: PVA: Cs 80:20+40% H₃PO₂+0.02 Nb₂O₅.

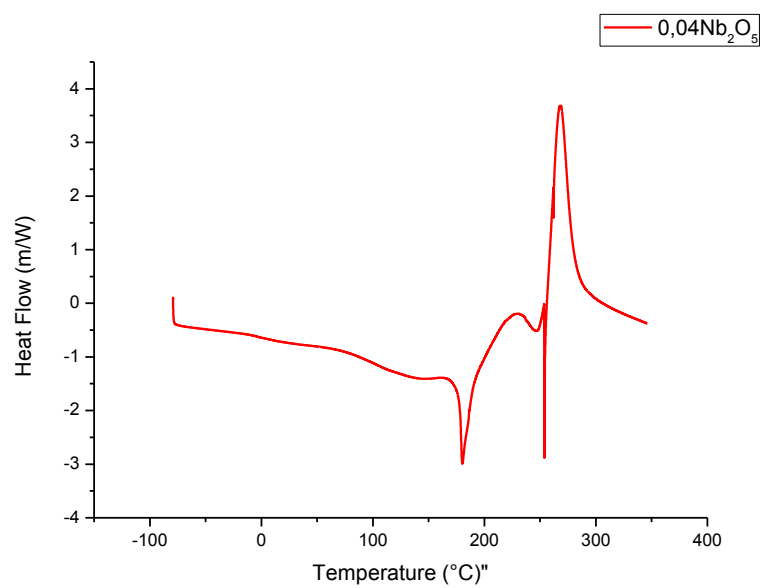


Figura B.4: PVA: Cs 80:20+40% H₃PO₂+0.02 Nb₂O₅.

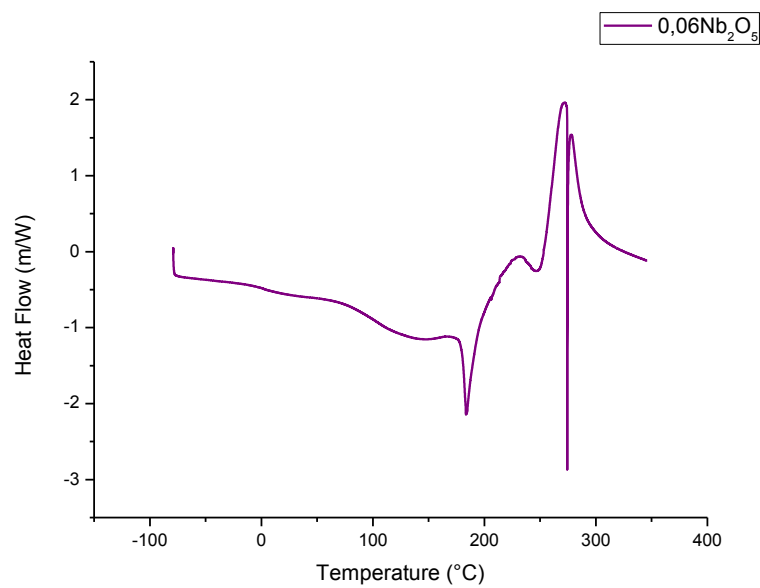


Figura B.5: PVA: Cs 80:20+40% H₃PO₂+0.06 Nb₂O₅.

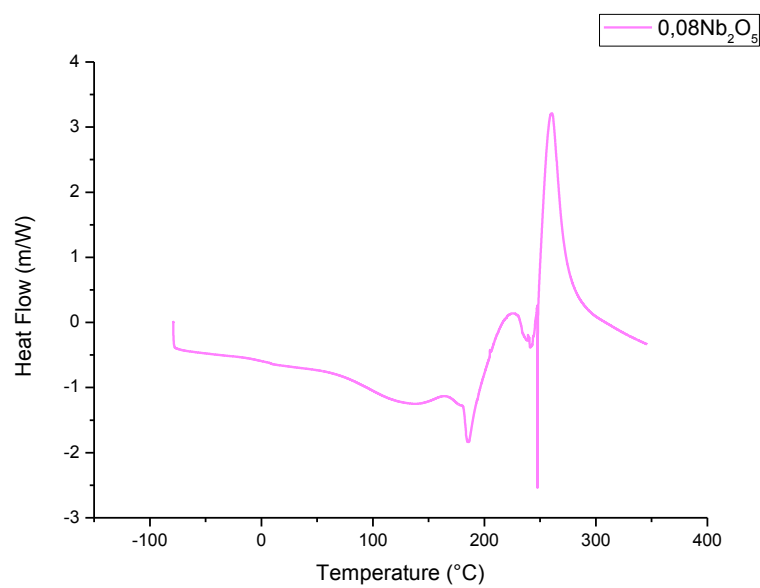


Figura B.6: PVA: Cs 80:20+40% H₃PO₂+0.08Nb₂O₅.

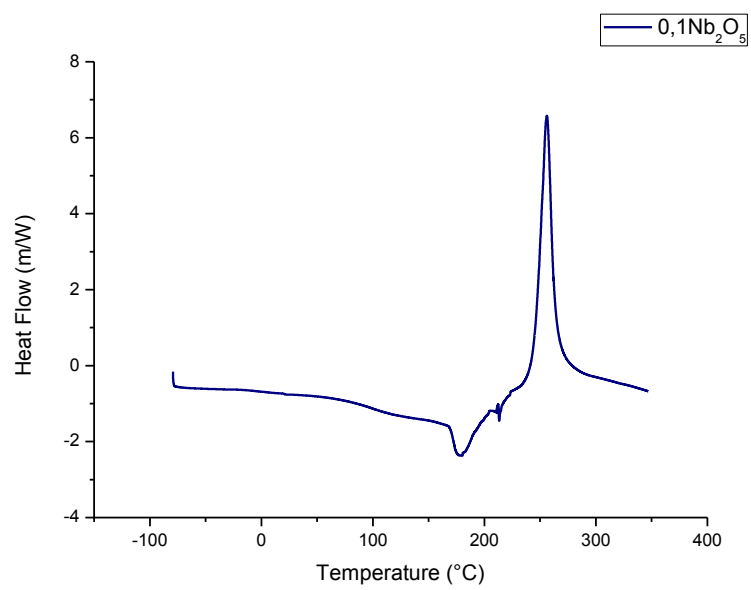


Figura B.7: PVA/Cs 80:20+40% H₃PO₂+0.1Nb₂O₅.

Apéndice C.

C. Resultados del Análisis Termo gravimétrico.

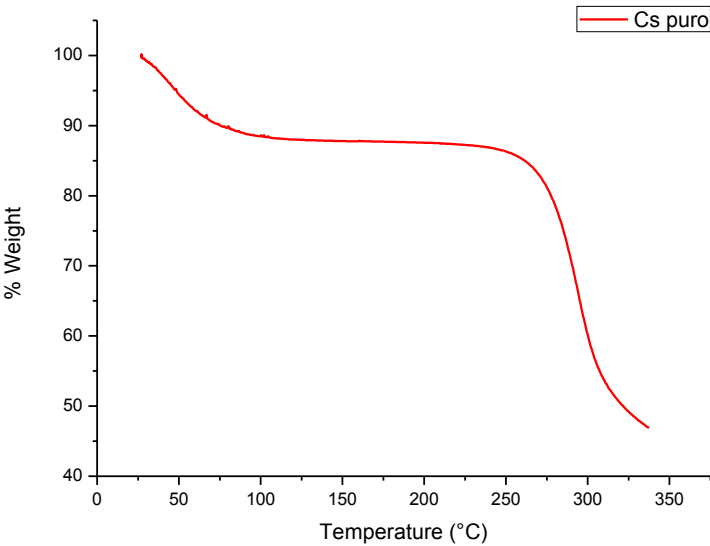


Figura C.1 : Termo grama Cs puro

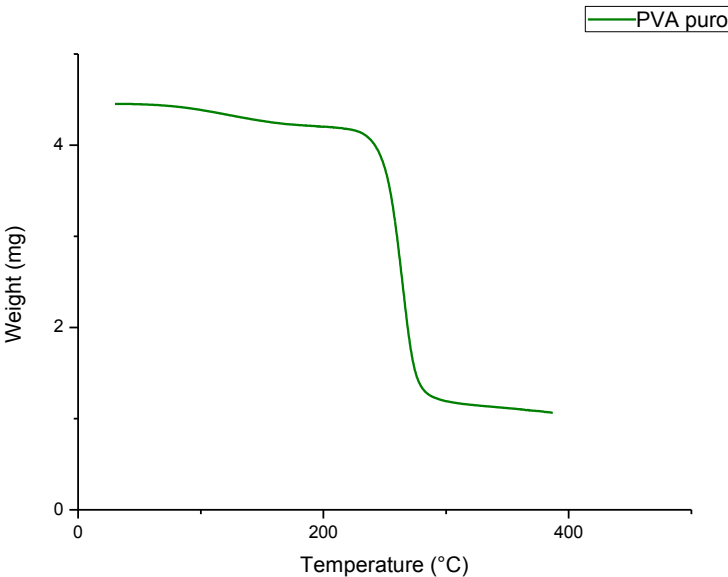


Figura C.2: Termo grama PVA puro

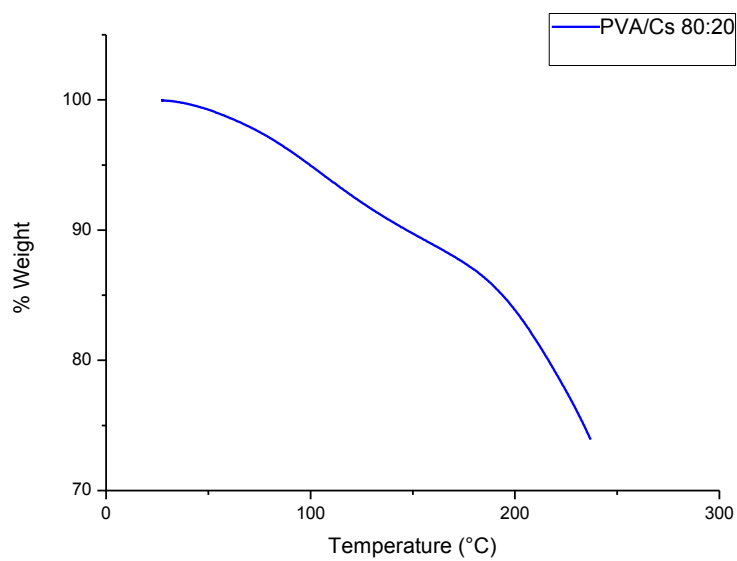


Figura C.3: Termo grama PVA/Cs 80:20

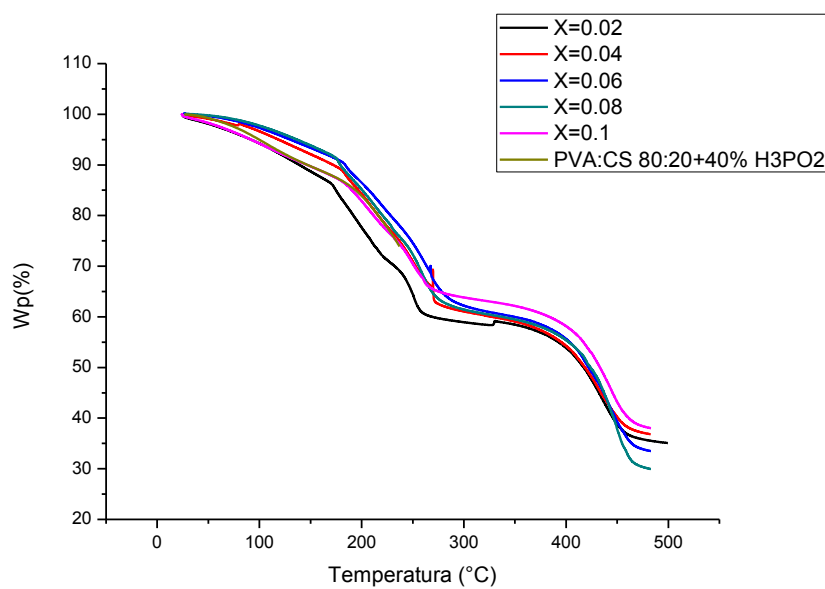


Figura C.4 : Termo grama PVA: Cs 80:20+40% H3P02 y PVA: Cs 80:20+40% H3P02+x Nb2O5 concentraciones X=0,02 a X=0,1.

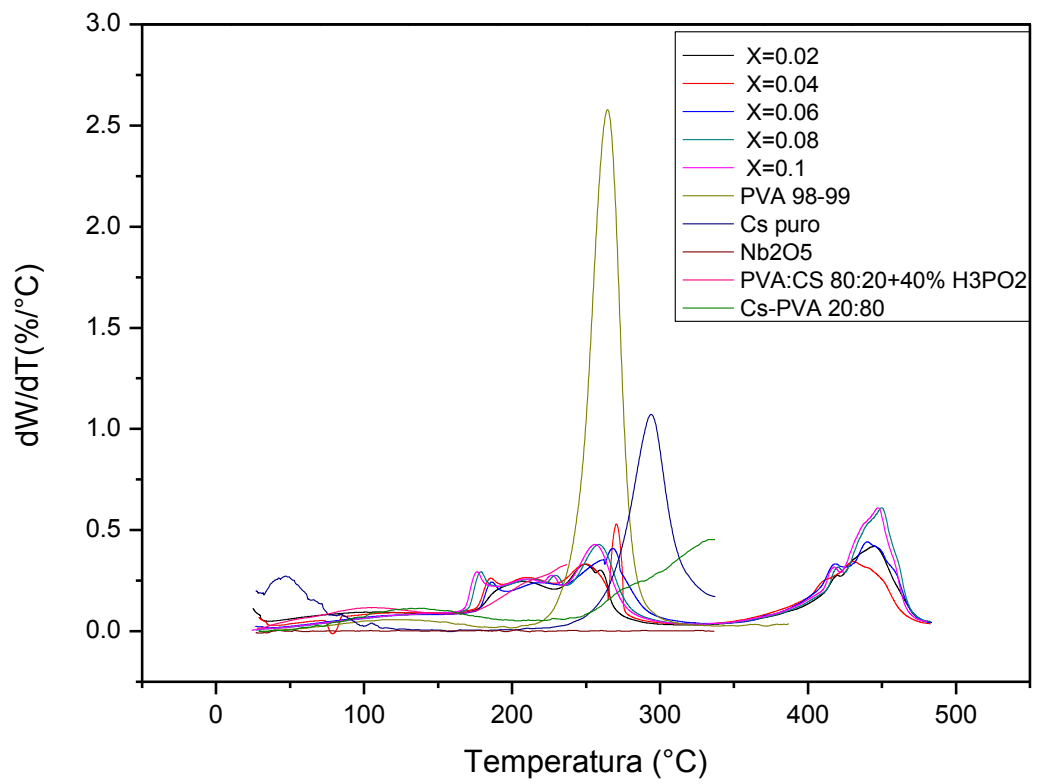


Figura C.5 : Derivada Termo grama (DTG) PVA: Cs 80:20+40% H3PO2 y PVA: Cs 80:20+40% H3PO2+x Nb2O5 concentraciones X=0,02 a X=0,1.

Apéndice D.

D. Resultados de Rayos x.

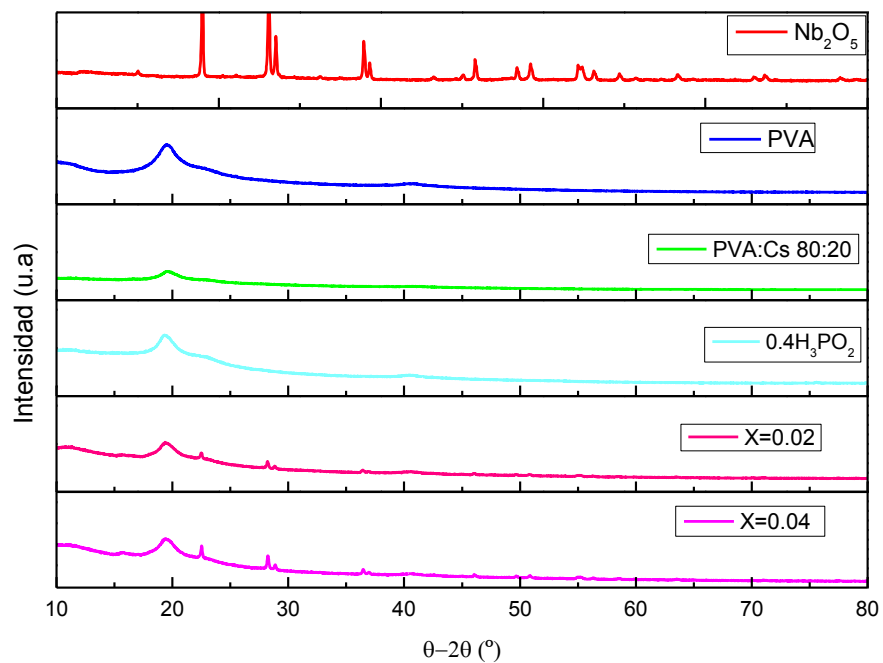


Figura 3.4. Muestra los resultados de dispersión de rayos x, tanto de los precursores PVA puro, Nb₂O₅, como de las membranas producidas PVA:Cs 80:20, PVA/Cs80:20+0.4H₃PO₂ y PVA:Cs 80:20+0.4H₃PO₂+XNb₂O₅ concentraciones X=0.02 y X=0.04.

Bibliografía.

- [1] D.F. Mena, Caracterización de fases conductoras iónicas en membranas basadas con Quito san y Poli vinil alcohol. Trabajo de grado, Universidad del Valle, (2014).
- [2] H. K. Yuan, J. Ren, X. H. Ma, Z. L. Xu, Dehydration of ethyl acetate aqueous solutions by pervaporation using PVA/PAN hollow ber composite membrane Desalination (2011).
- [3] M.E Fernández, Estudio del equilibrio de fases y transporte iónico en polímeros basados en PVAL y LiOH. Tesis de maestría (2006) .
- [4] B. Ma, A. Qin, X. Li, X. Zhao, C. He, Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes, 62 341-346 (2014).
- [5] R. A. Vargas, Garcia A. Y M.A. Vargas, << Phase behavior of complexes of PVA and acid salts, >> *Electrochimica Acta* , vol. 43, nº 10, pp. 1271-1274,1998.
- [6] Y. F. Gonzalez y R. A. Vargas, «Estudio de las propiedades termodinámicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el poli(vinil alcohol) (PVA) + H_3PO_2 + TiO_2 ,» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, pp. 64-75, 2011.
- [7] R. B. Seymour, C. E. Carraher, Introducción a la química de los polímeros, Editorial reverté (1995).
- [8] B. Y .Lee, J. -K. kim , J-S kim y Y. Y. kim, «Quantitative evaluation technique of polyvinyl alcohol (PVOH) fiber dispersion in engineered cementitious composites,» *Cement and Concrete Composite.*, vol. 31, pp. 408-417, 2009.
- [9] S. Jiang, S. Liu y W. Feng, «PVA hydrogel properties for biomedical application,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 4, nº 7, pp. 1228-1233, 2011.
- [10] W.Xu, C. Lui, X. Xue, Y. Su, L. Yanzhuo, W. Xing y T. Lu, «New proton exchange membranes based on poly (vinyl alcohol) for DMFCs,» *Solid State Ionics*, vol. 171, pp. 121-127, 2004.
- [11] L. Vilciauskas, C. C. de Araujo y K.-D. Kreuer, «Proton conductivity and diffusion in molten phosphinic acid (H_3PO_2):The last member of the phosphorus oxoacid proton conductor family,» *Solid State Ionics*, vol. 212, pp. 6-9, 2012.

- [12] Díaz de Apodaca E, Villarán-Velasco MC, Río-Pérez F, Ramírez-López CA, Lorenzo-Ibarreta L, Rev. Iberoamer. Polím., 8(1), 20 (2007).
- [13] X. Wan, T. Yucel, Q. Lu, X. Hu y D.-L. Kaplan, «Silk nanosphere and microsphere from silk/PVOH blend films for drug delivery.,» Biomaterials, vol. 31, pp. 1025-1035, 2010.
- [14] Ngah W.W.S., Endud C.S., Mayanar R., React. Funct. Polym., 50(2), 181-190 (2002).
- [15] A.F WELLS Química inorganica estrutural Editorial Reverte S.A (1978)
- [16] (Clima et al., 2010).
- [17] Sayama et al., 1998; Prado et al., 2008; Santana & Machado, 2008.
- [18] Esteves et al., 2008.
- [19] Tanabe & Okasaki, 1995; Tanabe, 2003.
- [20] H. J. Flammersheim G. W. H Hohne, W.F. Hemminger. Differential scanning Calorimetry .Second Edition, Springer, 2003.
- [21] J.H. Castillo, Estudio del relajacion dielectrica en materiales Cristalinos y Amorfo. Tesis de Doctorado, Universidad del valle (2008).
- [22] Manual de operación de la balanza termo gravimétrica TG.
- [23] G.A Perez , H.D Colorado , Difracción de Rayos x y el Método de Rietveld Teoria y software de refinamiento.
- [24] M. A. Vargas, R. A. Vargas, B. –E Mellander, Electrochimica Acta 45(2000)1399
- [25] Rosa Turco, Antonio Aronne . Influence of preparation methods and structure of niobiumoxide-based catalysts in the epoxidation reaction. 2014 Elsevier B.V. All rights reserved
- [26] Guoquan Zhu, Fagang Wang, Kejing Xu, Qiaochun Gao, Yuying Liu .Study on Properties of Poly(vinyl alcohol)/Polyacrylonitrile Blend Film.

